

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской Академии наук

На правах рукописи

СЕРЕБРЕННИКОВ ДМИТРИЙ ВЕНИАМИНОВИЧ



**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ АМИЛЕНОВ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
И АМОРФНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ**

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Григорьева Нелля Геннадьевна

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Получение и применение олефинов C_5	12
1.2 Олигомеризация легких олефинов	14
1.3 Механизм олигомеризации на кислотных катализаторах	17
1.4 Катализаторы олигомеризации легких олефинов C_3-C_5	23
1.4.1 Олигомеризация легких олефинов на цеолитах	24
1.4.1.1 Влияние топологии	25
1.4.1.2 Влияние кислотности	29
1.4.1.3 Влияние пористости и размера кристаллов	32
1.4.2 Олигомеризация легких олефинов на аморфных алюмосиликатах	35
Выводы по главе 1	37
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	40
2.1 Реагенты и катализаторы	40
2.1.1 Золь-гель синтез алюмосиликатов ASM	41
2.1.2 Методика проведения ионного обмена в цеолитах	41
2.1.3 Методика проведения термopаровой обработки образцов цеолита	42
2.1.4 Методика деалюминирования образцов цеолита кислотной обработкой	42
2.1.5 Нанесение оксида никеля на поверхность алюмосиликатов методом пропитки	42
2.2 Физико-химические исследования полученных материалов	43
2.2.1 Анализ фазового состава алюмосиликатов	43
2.2.2 Методика определения статической адсорбционной емкости алюмосиликатов по парам воды, бензола	43
2.2.3 Определение удельной поверхности и пористых характеристик алюмосиликатов	44

2.2.4 Методика определения химического состава алюмосиликатов	44
2.2.5 Исследование алюмосиликатов методом сканирующей электронной микроскопии	44
2.2.6 Исследование кислотных свойств алюмосиликатов методом ТПД аммиака.....	44
2.2.7 Исследование кислотных свойств алюмосиликатов методом ИК-спектроскопии с адсорбцией пиридина.....	45
2.3 Методика олигомеризации олефинов C ₅	46
2.4 Методики анализа продуктов реакции.....	46
2.5 Методика гидрирования олигомеров	48
2.6 Методики идентификации олигомеров.....	48
Выводы по главе 2.....	49
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	50
3.1 Физико-химические характеристики катализаторов.....	50
3.1.1 Микропористые цеолитные катализаторы.....	50
3.1.2 Деалюминированные образцы цеолита Beta.....	51
3.1.3 Гранулированные образцы Y с иерархической пористой структурой..	56
3.1.4 Физико-химические характеристики образцов цеолитов Yh, модифицированных никелем.....	61
3.1.5 Аморфные мезопористые алюмосиликаты	65
3.2 Олигомеризация пент-1-ена	68
3.2.1 Микропористые цеолитные катализаторы в олигомеризации пент-1-ена.....	69
3.2.2 Деалюминированные образцы цеолита Beta в олигомеризации пент-1-ена.....	76
3.2.3 Гранулированные образцы Y с иерархической пористой структурой в олигомеризации пент-1-ена	80
3.2.4 Гранулированные образцы Y, модифицированные никелем, в олигомеризации пент-1-ена.....	84

3.2.5 Аморфные мезопористые алюмосиликаты в олигомеризации пент-1-ена.....	85
3.3 Олигомеризация изоамиленов	89
3.3.1 Микропористые цеолитные катализаторы в олигомеризации изоамиленов.....	91
3.3.2 Гранулированные образцы Y с иерархической пористой структурой в олигомеризации изоамиленов.....	95
3.3.3 Аморфные мезопористые алюмосиликаты в олигомеризации изоамиленов.....	97
3.4 Структурные характеристики олигомеров пент-1-ена	99
3.5 Структурные характеристики олигомеров изоамиленов	105
Выводы по главе 3	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Постоянно растущий в мире спрос на автомобильное топливо, а также ужесточение требований к его качеству вынуждает производителей топлива вновь обратить внимание на процессы олигомеризации «легких» олефинов, позволяющие реализовать производство экологически чистых компонентов топлива, не содержащих серу и ароматические соединения, а также изыскивать новые сырьевые ресурсы «легких» олефинов. Поэтому в последние годы активно ведутся исследования, направленные на разработку гетерогенно-каталитических способов димеризации и олигомеризации более широкого круга «легких» олефинов, включая этилен и пентены.

В настоящее время олефины C_5 , в основном, используют в производстве синтетического каучука, а избыточные количества добавляют непосредственно в бензин. Высокая летучесть и реакционная способность амиленов в фотохимических реакциях приводит к тому, что именно они отвечают за образование тропосферного озона. Поэтому возникает необходимость уменьшить содержание пентенов в бензинах и одним из направлений рациональной переработки фракции пентенов в более ценные химические продукты может быть олигомеризация. Полученные соединения применяют как компоненты присадок, растворители, в производстве эпоксидов, аминов, алкиларенов и синтетических жирных кислот. Олигомеры пентенов после гидрирования – перспективные высокооктановые компоненты бензинов (C_{10}), либо дизельного топлива (C_{15+}).

Среди гетерогенных катализаторов олигомеризации важное место занимают цеолитные. Несмотря на то, что промышленные установки олигомеризации олефинов C_3 - C_4 , использующие цеолитные катализаторы, работают с 80-х годов прошлого века, исследованиям по разработке более эффективных катализаторов на основе цеолитов уделяется большое внимание. Это обусловлено тем, что из-за блокирования микропор кристаллической решетки цеолитов продуктами реакции и коксом катализаторы быстро дезактивируются. Одним из приемов улучшения

массопереноса в микропористой кристаллической решетке цеолитов и увеличения срока их стабильной работы является создание цеолитных материалов с вторичной мезопористостью.

Работы по олигомеризации пентенов в присутствии цеолитных катализаторов, как с микропористой, так и с микро-мезопористой (иерархической) структурой, пока немногочисленны.

Указанные причины: необходимость переработки пентенов в экологически безопасные соединения, ограниченное количество работ по синтезу практически важных олигомеров пентенов, а также дефицит сведений о применении в олигомеризации пентенов материалов с иерархической пористой структурой обуславливают актуальность данной работы.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНК УФИЦ РАН по теме «Цеолитные материалы различного структурного типа высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой — новое поколение катализаторов для синтеза практически важных нефтехимических продуктов» № АААА-А19-119022290006-2 и № FMRS-2022-0080, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90120) и Министерства образования Республики Башкортостан (НОЦ-ГМУ-2021).

Степень разработанности темы

Олигомеризация «легких» олефинов в присутствии гетерогенных катализаторов, в том числе цеолитов, основательно изучена, однако большинство работ посвящены получению олигомеров пропена и бутена. Показано, что цеолиты с иерархической пористой структурой проявляют более высокую стабильность в олигомеризации олефинов C_3 – C_4 по сравнению с традиционными микропористыми аналогами и позволяют получать продукты реакции с более высокой молекулярной массой. Исследования по олигомеризации пентена и изоамиленов немногочисленны и выполнены, в основном, на катионообменных смолах. Каталитические свойства гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой и мезопористых аморфных алюмосиликатов в

олигомеризации «легких» олефинов, и в том числе, пентенов, на момент начала данной работы были не известны.

Цель исследования - разработка эффективных гетерогенно-каталитических способов олигомеризации пентенов с использованием катализаторов, созданных на основе гранулированных иерархических цеолитов и мезопористых аморфных алюмосиликатов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследовать каталитические свойства цеолитных катализаторов с микропористой и иерархической пористой структурой, и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в олигомеризации *n*-пентена и изопентенов.
2. Выявить основные факторы (химический состав, кислотные свойства алюмосиликатов, характеристики их пористой структуры), влияющие на активность, селективность и стабильность действия катализаторов в олигомеризации *n*-пентена и изопентенов.
3. Изучить влияние условий реакции на конверсию *n*-пентена и изопентенов, выход продуктов, состав, структуру образующихся олигомеров.
4. Разработать высокоактивные и селективные катализаторы на основе кристаллических и аморфных алюмосиликатов для олигомеризации пентенов, обеспечивающие получение олигомеров с заданной структурой и молекулярно-массовым распределением (ММР).

Научная новизна

Впервые проведено систематическое изучение активности, селективности и стабильности новых гетерогенных катализаторов на основе иерархических цеолитов H-Beta (микро-мезопористый, H-Yh (гранулированный микро-мезо-макропористый) и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе олигомеров пент-1-ена и фракции амиленов. Установлено:

1. Создание вторичной мезопористости в микропористой кристаллической структуре цеолита H-Beta с помощью ультрастабилизации (ТПО) или обработки лимонной кислотой, приводящее к уменьшению концентрации

кислотных центров, негативно сказывается на активности и селективности катализаторов в олигомеризации пент-1-ена. Комбинированная постобработка (ТПО и воздействие кислоты) позволяет создать микро-мезопористый катализатор (H-Beta-3), обеспечивающий выход олигомеров 82% (68% на микропористом цеолите, 150 °С), и стабильно работающий в течение 5 циклов.

2. Формирование в гранулах иерархического цеолита H-Yh дополнительной мезопористости приводит к повышению его активности и стабильности в олигомеризации пентенов, а также получению олигомеров с более широким ММР ($n = 2-5$), чем на исходном катализаторе ($n = 2-3$).
3. Активность аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в олигомеризации олефинов C_5 возрастает с увеличением концентрации и силы кислотных центров.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что разработан новый подход к синтезу практически важных олигомеров пент-1-ена и изоамиленов, основанный на применении в качестве катализаторов цеолитов H-Yh и H-Beta с иерархической пористой структурой, а также аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM. Разработаны способы управления активностью и селективностью исследованных каталитических систем в синтезе олигомеров пентенов.

Практическая значимость работы заключается в том, что созданы активные и стабильные катализаторы олигомеризации олефинов C_5 , обеспечивающие получение олигомеров пент-1-ена с выходом до 99% (H-Yh и H-Beta-3, ASM-20) и олигомеры изоамиленов с выходом до 95% (H-Yh и H-Beta-3, ASM-20). Разработанные способы защищены патентами РФ №№2697885, 2709818, 2783661, 2783680.

Полученные результаты могут использоваться при прогнозировании каталитических свойств цеолитсодержащих каталитических систем и создании новых катализаторов для различных химических процессов.

Методология и методы исследования

Олигомеризацию олефинов C_5 проводили в автоклаве в присутствии катализаторов на основе микропористых и иерархических цеолитов и аморфных мезопористых алюмосиликатов. Для изучения физико-химических характеристик катализаторов использовали рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), низкотемпературную адсорбцию азота, термопрограммированную десорбцию аммиака (ТПД NH_3). Состав и структуру полученных соединений устанавливали с использованием методов ГЖХ, ВЭЖХ и ЯМР 1H , ^{13}C -спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и других методов анализа.

Положения, выносимые на защиту:

- физико-химические свойства новых каталитических систем на основе цеолитов с иерархической пористой структурой H-Yh, H-Beta и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM;
- результаты исследования влияния текстуры, химического состава и кислотных свойств катализаторов на основе цеолитов с микропористой и иерархической структурой на конверсию мономеров, состав продуктов реакции и выход олигомеров;
- результаты исследования влияния кислотных свойств и химического состава аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM на конверсию мономеров, состав продуктов реакции и выход олигомеров;
- результаты изучения влияния условий олигомеризации, позволяющие варьировать молекулярно-массовое распределение (ММР) олигомеров и их химическую структуру.

Степень достоверности и апробация работы

Представленные в работе результаты и выводы не противоречат современным научным представлениям, являются достоверными и обоснованными, что подтверждено использованием современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием сертифицированных реактивов и

материалов, публикацией результатов работы в ведущих рецензируемых изданиях.

Результаты исследований представлены на XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2018); IV Всероссийском (с международным участием) научном симпозиуме «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново-Суздаль, 2019); XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2019» (Москва – Нижний Новгород – Черноголовка, 2019); XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020); II Всероссийской молодежной конференции «Современные достижения химии в работах молодых ученых» (Уфа, 2021); IV Российских конгрессах по катализу «Роскатализ» (Казань, 2021); Всероссийских цеолитных конференциях с международным участием «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Уфа, 2018; Грозный, 2021); XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Грозный, 2021); XV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники-2022» (Уфа, 2022).

Личный вклад автора состоит в поиске, систематизации и анализе литературы, подготовке, проведении и обработке экспериментальных исследований. Автор активно участвовал в обсуждении результатов исследования, подготовке и оформлении публикаций и диссертационной работы, представлял результаты работы на научных конференциях.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 38 научных трудах, в том числе: 6 статей опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ и в базы данных Scopus и WoS; 27 работ в материалах международных, всероссийских конференций и в сборниках научных трудов; глава в книге; получено 4 патента РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 133 страницах, содержит 11 схем, 32 рисунка, 29 таблиц и состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и списка литературы из 197 библиографических ссылок.

Благодарности

Автор выражает глубочайшую благодарность научному руководителю д.х.н. Григорьевой Н.Г. за помощь при постановке цели и задач исследования, интерпретации полученных результатов, написании диссертации; д.х.н. профессору Кутепову Б.И. за полезные советы и помощь на всех этапах выполнения научной работы.

Автор благодарен всему коллективу лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН за поддержку и помощь в изучении физико-химических характеристик полученных образцов катализатора; сотрудникам лабораторий структурной химии и хроматографии ИНКЦ УФИЦ РАН за проведение хроматографических, физико-химических и спектральных методов исследования синтезированных соединений.

ГЛАВА 1

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Получение и применение олефинов C₅

Фракцию олефинов C₅ (амилены) производят в основном на нефтеперерабатывающих заводах в процессах каталитического крекинга как побочный продукт [1-3], пиролиза [4] и высокотемпературного синтеза Фишера-Тропша [5, 6].

Бензиновая фракция, образующаяся в синтезе Фишера-Тропша, представляет собой смесь углеводородов C₅–C₁₀ преимущественно линейного строения, в которой содержание олефинов достигает 70%. Большое количество олефинов и низкое октановое число фракции не позволяет использовать ее в качестве компонента современных автомобильных бензинов и требует дальнейшего превращения для получения более ценных продуктов [7, 8].

Большая часть фракции C₅, получаемая в процессе каталитического крекинга, используется для производства олефинов C₂–C₄ в процессе термического крекинга [9]. Другая часть применяется в качестве компонента товарного бензина. Но из-за низкого октанового числа и высокого давления насыщенных паров в последнее время содержание этой фракции в бензиновой смеси стараются ограничивать [10]. Кроме того, установлено, что высокая летучесть и реакционная способность в фотохимических реакциях олефинов C₅ обуславливает их значительный вклад в образование тропосферного озона [10-13], являющегося основным компонентом смога.

Появление избытка амиленов стимулировало исследования, направленные на поиск путей превращения их в более ценные соединения [11, 14].

Амилены подвергают этерификации с метанолом или этанолом [15–17]. Полученные *трет*-амилметиловый и *трет*-амилэтиловый эфиры, соответственно, являются распространенными кислородсодержащими высокооктановыми добавками к бензину.

Изомеризация и гидроизомеризация фракции C_5 играет важную роль в удовлетворении спроса на бензин с высоким октановым числом [18, 19], хотя у этого направления есть упомянутое выше ограничение, связанное с высоким давлением насыщенных паров амиленов.

Пентены можно алкилировать в парафины C_8 , C_9 , обладающие низким давлением паров и высокими октановыми числами, что позволяет считать их идеальными компонентами бензина [20]. Однако октановое число такого алкилата ниже по сравнению с бутан-бутиленовым [10].

Дегидрирование пентана и пентенов, среди прочих способов получения изопрена, пользуется большой популярностью в промышленности. Несмотря на то, что метод двухстадийного дегидрирования не всегда экономически выгоден, эта технология до сих пор успешно эксплуатируется в России [21, 22].

Есть и другие различные варианты использования фракции олефинов C_5 : диспропорционирование амиленов с этиленом, позволяющее получить пропилен [23], ацилирование с получением кетонов [24], гидроформилирование, приводящее к получению альдегидов [25].

Еще один перспективный вариант превращения олефинов C_5 в продукты с высокой добавленной стоимостью – олигомеризация. Олигомеры легких олефинов C_3 - C_5 после гидрирования являются прекрасными компонентами бензина и дизельного топлива, так как не содержат ароматические соединения и серу [14, 26]. В настоящее время олигомеризацию легких олефинов рассматривают как инструмент для соответствия все более строгим требованиям экологического законодательства, которое ограничивает не только содержание ароматики, серы и олефинов в бензине, но также тип высокооктановых добавок (например, изооктан рассматривается как более безопасная бензиновая добавка, чем МТБЭ, которая в свое время заменила тетраэтилсвинец во всем мире в 70-е годы) [27–29].

При этом олигомеризация легких олефинов позволяет увеличить производство моторных топлив, особенно дизельного топлива, для удовлетворения непрерывно растущего на них спроса [30].

Димеры амиленов (децены) и тримеры (пентадецены) после гидрирования используются в качестве компонентов бензина (ИОЧ = 96) и дизельного топлива, присадок, растворителей [10, 16, 31]. Кроме того, децены являются промежуточными продуктами в производстве эпоксидов, аминов, синтетических смазочных материалов, алкилированных ароматических соединений и синтетических жирных кислот [32]. Разветвленные димеры изоамиленов находят применение в парфюмерной промышленности и в качестве вкусовых добавок [33–35].

1.2 Олигомеризация легких олефинов

Олигомеризацией (Рисунок 1.1) принято считать реакцию последовательного присоединения ограниченного числа мономерных единиц ($2 < n < 100$), при этом химические свойства олигомеров меняются в зависимости от их размера. Напротив, в результате полимеризации образуются молекулы, состоящие из значительно большего числа мономерных единиц ($n > 100$), и химические свойства этих молекул практически не зависят от длины цепи [36].

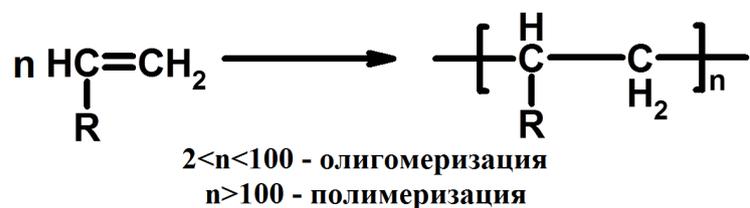


Рисунок 1.1 – Олигомеризация и полимеризация

(n – степень олигомеризации/полимеризации)

Степень олигомеризации и структура образующихся олигомеров зависит от: 1) структуры и реакционной способности исходного мономера; 2) условий реакции; 3) катализатора [37].

Активность олефинов в олигомеризации зависит от длины цепи, разветвленности и положения двойной связи (Рисунок 1.2). Олефины с длинной углеводородной цепочкой менее активны, чем более короткие олефины

(реакционная способность пропилена выше, чем пентена). Разветвленные алкены образуют более устойчивые третичные карбокатионы или радикалы и проявляют большую активность, чем линейные олефины (изобутен проявляет более высокую активность, чем *n*-бутен) [38]. Алкены с внутренней двойной связью менее реакционноспособны, чем соответствующие алкены (α -олефины) с внешней связью [28, 39].

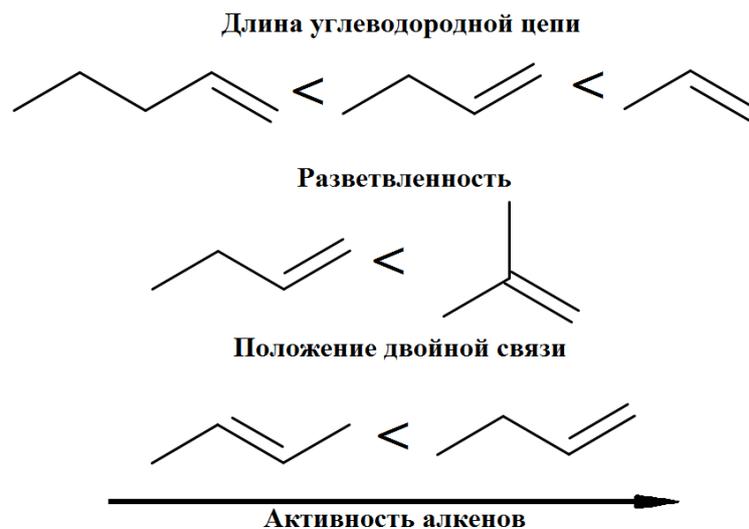


Рисунок 1.2 – Активность олефинов в олигомеризации

Состав и молекулярная масса продуктов олигомеризации сильно зависят от температуры и давления реакции. Олигомеризация олефинов сопровождается довольно большим положительным тепловым эффектом, т.е. является экзотермической. Теплота реакции присоединения олефинов составляет ~ 84 ккал/моль [40]. Низкие температуры (до 200–300 °С) наиболее благоприятны для олигомеризации и сопутствующей ей реакции изомеризации (перенос двойной связи, скелетная изомеризация) как исходных мономеров, так и продуктов олигомеризации. Поскольку олигомеризация сопровождается уменьшением объема, то увеличение давления позволяет сместить равновесие в сторону образования более высокомолекулярных олигомеров.

Хотя низкая температура термодинамически благоприятна для олигомеризации, образование олигомеров ограничивается кинетикой. При высоких температурах (в основном выше 300 °С) термодинамическое равновесие в той или иной степени (зависит от катализатора и мономера) смещается в сторону протекания побочных реакций (Схема 1.1). Среди них деструкция олефинов (крекинг), приводящая к образованию углеводородов с различной молекулярной массой, циклизация и перенос водорода, в результате чего можно наблюдать широкий набор различного класса веществ: парафины, нафтены, ароматика, полиароматика, кокс [41, 42].

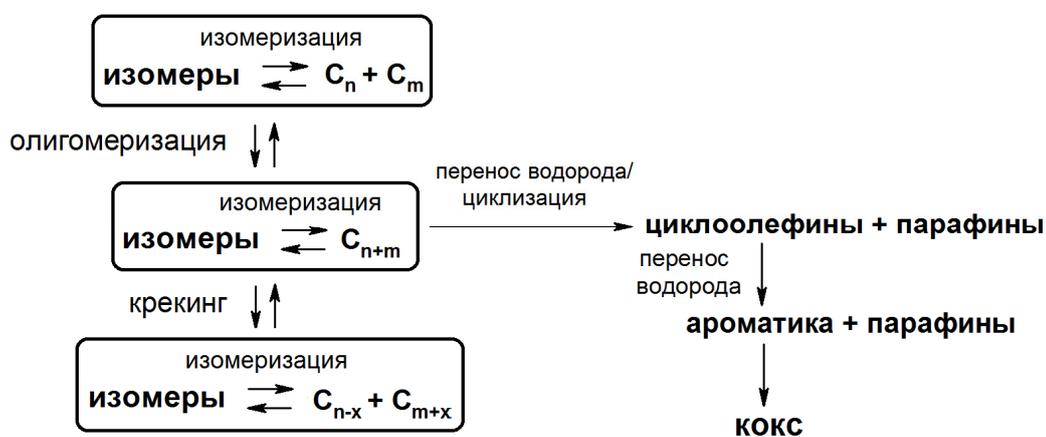


Схема 1.1 – Побочные реакции в олигомеризации [42]

Помимо реакционных условий, важнейшее влияние на селективность протекания олигомеризации оказывает катализатор, в присутствии которого проводят реакцию. От природы и строения катализатора, природы активных центров зависит механизм, по которому идет реакция, и молекулярно-массовое распределение олигомеров.

Известно два варианта молекулярно-массового распределения в олигомеризации олефинов (Рисунок 1.3): Шульца-Флори и Пуассона.

Распределение Шульца-Флори является наиболее распространенным в олигомеризации олефинов, и имеет тенденцию быть более широким, чем распределение Пуассона.

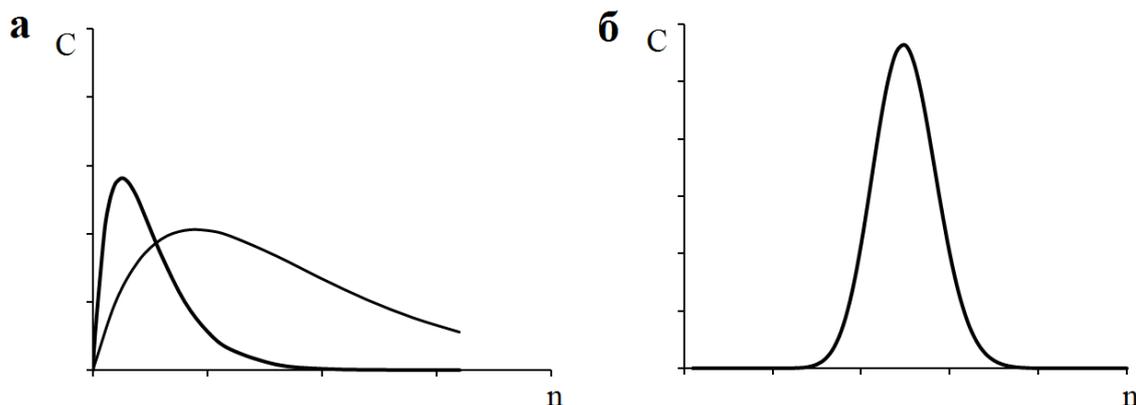


Рисунок 1.3 – Молекулярно-массовое распределение:

а – Шульца-Флори, б – Пуассона

Распределение Шульца-Флори используют для описания тех случаев, когда обрыв цепи кинетически конкурирует со скоростью роста олигомера [43, 44]. Распределение Пуассона встречается в некоторых случаях в присутствии металлических катализаторов [45] и может быть использовано для описания распределения олигомеров, где образование каждого числа олигомеров не зависит от других. Поскольку для получения тримеров на кислотных катализаторах необходимо образование достаточно большого количества димеров, то кислотные катализаторы никогда не должны давать распределения Пуассона [46].

1.3 Механизм олигомеризации на кислотных катализаторах

Олигомеризацию олефинов, протекающую в присутствии кислотных катализаторов, можно описать в виде классического карбокатионного механизма, показанного на Схеме 1.2.

Механизм состоит из трех основных этапов: 1) протонирование олефинов с образованием алкилкарбения (1); 2) рост цепи посредством присоединения к алкилкарбению исходного мономера (2), при этом рост цепи может прекратиться с образованием димера/олигомера, либо продолжиться (3); 3) депротонирование иона карбения с остановкой роста цепи и восстановлением активного центра (4) [46-48]. Стабильность промежуточных ионов карбения и константы скорости для

стадий роста цепи и депротонирования, которые в олигомеризации постоянно конкурируют, будут определять размер цепей [47]. Когда константы скорости роста цепи и депротонирования имеют близкие значения, образуются олигомеры, а когда константа скорости роста цепи выше, чем скорость депротонирования, образуются полиолефины.

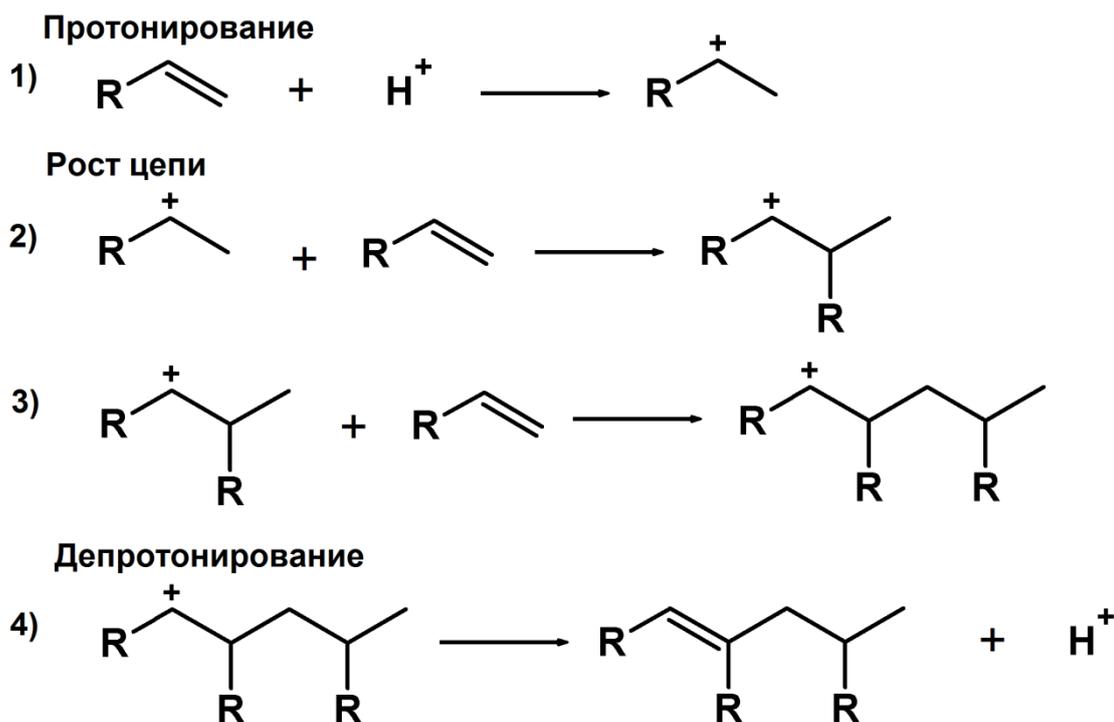


Схема 1.2 – Карбокатионный механизм олигомеризации

Адсорбируясь на брэнстедовских кислотных центрах гетерогенных катализаторов, олефины могут образовывать несколько различных интермедиатов (Схема 1.3). Физически сорбированный Ван-дер-Ваальсов комплекс характеризуется только дисперсионными взаимодействиями между олефином и стенками цеолита. При взаимодействии протона активного центра с двойной связью молекулы олефина возможна физическая адсорбция, и в таком случае образуется π -комплекс. Если же олефин был протонирован, то в таком случае формируется алкоксид с ковалентной связью между атомами кислорода и углерода, либо карбокатион [49–53].

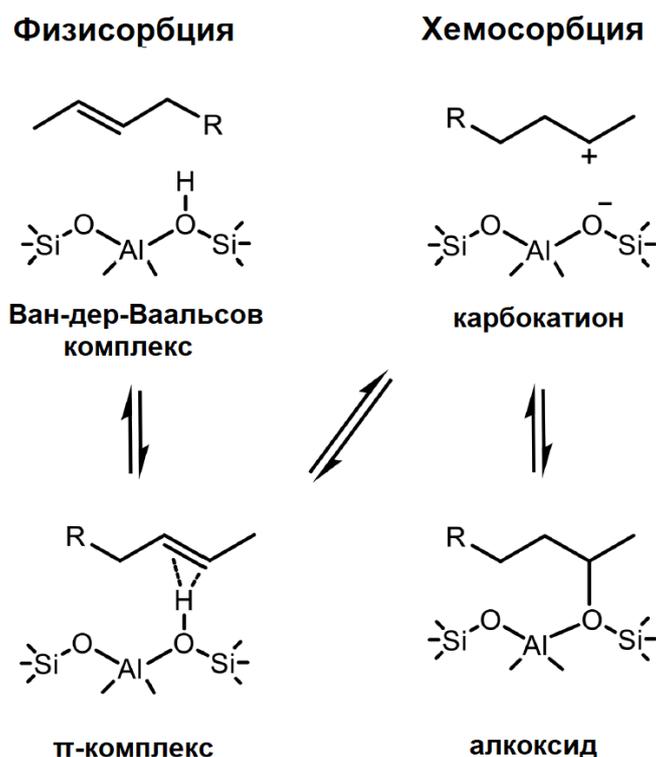


Схема 1.3 – Адсорбция олефинов на бренстедовских кислотных центрах [53]

До сих пор исследователи ведут дискуссии о реальной природе хемосорбированных олефинов. Одни теоретики полагают, что в устойчивом состоянии находятся именно алкоксиды, а карбокатионы или подобные карбокатиону частицы выступают в роли переходного состояния в реакциях [54–57]. Другие же сообщают, что устойчивые карбокатионы могут существовать, особенно, если они третичные [53, 58–61].

Были предложены механизмы реакции для олигомеризации олефинов, которые включают катионный механизм, инициируемый кислотными центрами Льюиса или Бренстеда [49]. В первом случае образуется катионный интермедиат, а полученные продукты представляют собой в основном разветвленные олигомеры (Схема 1.4, А).

В случае бренстедовской кислотности было предложено два механизма реакции: образование промежуточных карбокатионов (Схема 1.4, Б), которые приводят к образованию разветвленных олигомеров [62], и образование промежуточных соединений с поверхностной алкоксильной структурой, что

приводит к образованию линейных олигомеров[49] (Схема 1.4, В). В этом случае образование алкоксидов было подтверждено исследованием *in situ* EXAFS Al K-края для этилена, адсорбированного на цеолите.[50]

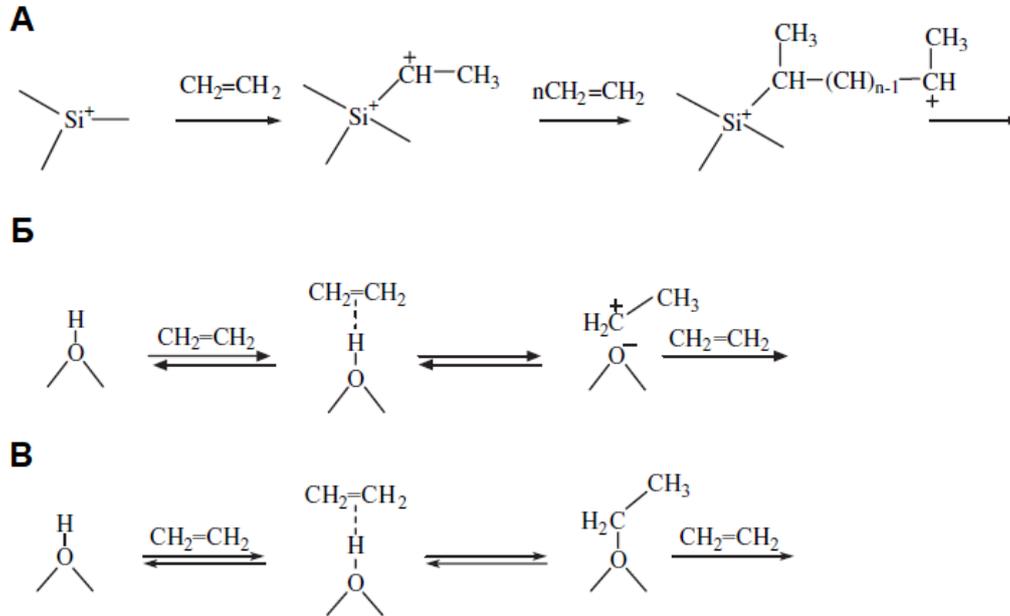


Схема 1.4 – Олигомеризация этилена на кислотных центрах Льюиса (А) и Бренстеда с образованием карбокатиона (Б) и алкоксида (В) [47].

Следующий механизм (Схема 1.5) был предложен несколькими исследователями для объяснения образования почти линейных олигомеров типа полиэтилена, полученных на модифицированном [63] и немодифицированном [64] цеолите ZSM-5 из олефинов, таких как пропен, изобутен и дец-1-ен. Они предлагают механизм, который происходит за счет переноса метильных групп через протонированные циклопропильные промежуточные соединения.

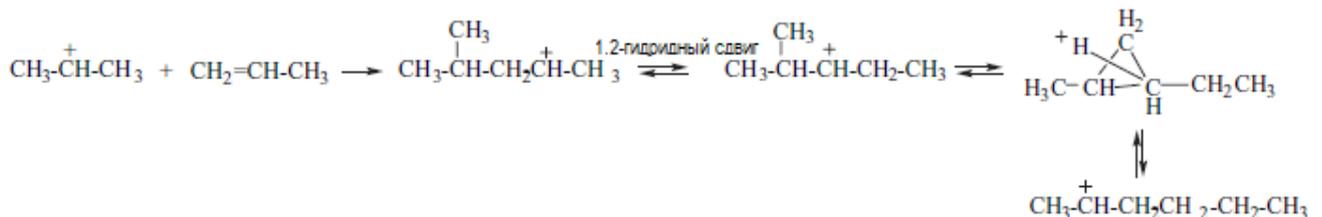


Схема 1.5 – Образование линейных олигомеров по карбокатионному механизму на примере димеризации пропилена [47].

Олигомеризация – не единственная реакция, которая протекает на кислотных центрах. Образующиеся олигомеры могут подвергаться изомеризации и крекингу с образованием смеси олефинов, не кратных мономеру; эти олефины могут, в свою очередь, соолигомеризоваться. В зависимости от условий реакции, концентрации и силы кислотных центров, диффузионных ограничений, олигомеры могут подвергаться циклизации, переносу водорода, что приводит к образованию парафинов, циклоолефинов, ароматики и полиароматики [41, 42, 46-48].

Реакции изомеризации ациклических ионов алкилкарбения формально можно разделить на следующие категории: изомеризация типа А, в результате которой меняется положение алкильного заместителя без изменения степени разветвленности, и изомеризация типа Б, увеличивающая или уменьшающая степень разветвленности, как показано на Схеме 1.6.

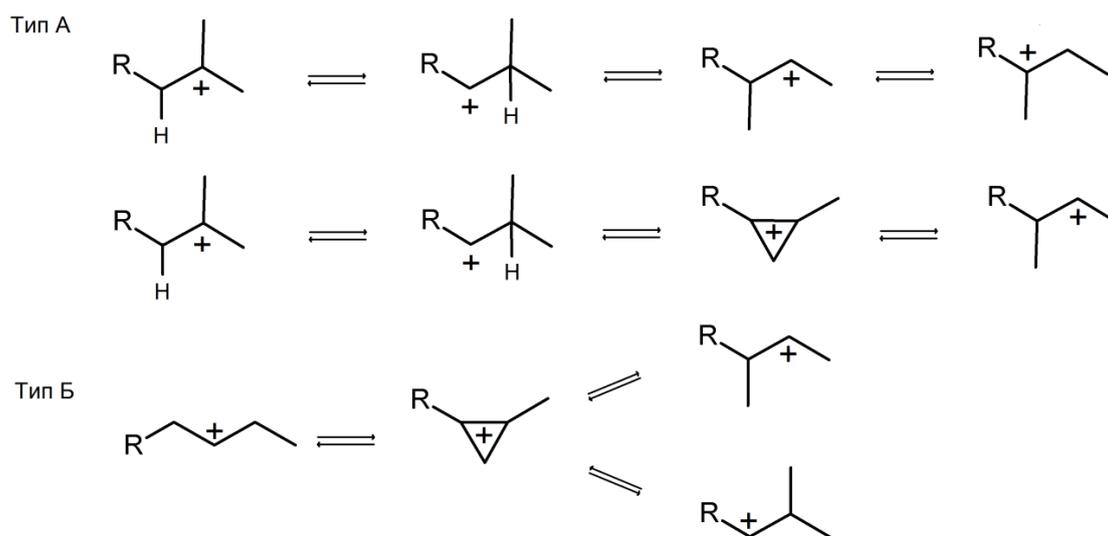


Схема 1.6 – Изомеризация карбокатионов

Изомеризация типа А состоит из 1,2-гидридного сдвига, за которым следует 1,2-алкильный сдвиг и еще один 1,2-гидридный сдвиг для восстановления наиболее стабильного третичного карбокатиона. Не исключено, что перемещение алкила проходит через циклизацию иона алкилкарбения в промежуточную протонированную циклопропановую структуру с последующим повторным открытием этого циклопропанового кольца [65].

Изомеризация с увеличением степени разветвленности, вероятно, возможна только через образование циклопропанового кольца [66], поскольку изомеризация через последовательность 1,2-перенос водорода и 1,2-перенос алкила будет подразумевать образование первичного карбокатиона [67].

Другая важная реакция с ионами карбения – это β -элиминирование водорода (Схема 1.7). При десорбции с активного центра происходит обратный протонированию процесс, в результате которого карбокатион отдает протон, находящийся у β -углерода [68]. Вероятно, посредством чередования стадий 1,2-переноса водорода и β -элиминирования можно наблюдать изомеризацию переноса двойной связи [69, 70].

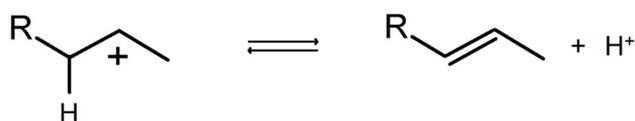


Схема 1.7 – β -Элиминирование водорода

β -Расщепление ионов карбения (Схема 1.8) считается типичным механизмом крекинга олефинов на твердых кислотных катализаторах [61, 71-74]. При β -расщеплении происходит разрыв С-С связи у β -углерода, соседнего с положительно заряженным углеродом, и образуются алкен и хемосорбированный ион карбения меньшего размера [65]. Эти первичные продукты также могут подвергаться дальнейшему превращению.

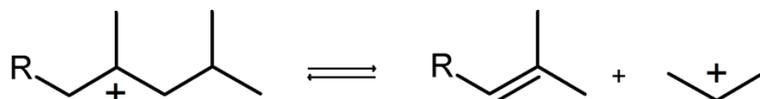


Схема 1.8 – β -Расщепление С-С связи

Ион карбения может циклизоваться с последующим β -элиминированием и/или реакциями переноса водорода с образованием циклоолефинов, как показано на Схеме 1.9, где R^+ – протонированный олефин. Таким образом, в результате

реакции переноса водорода алкены превращаются в алканы, а циклоалканы — в циклоолефины и далее, по этому же механизму, в ароматические соединения [67].

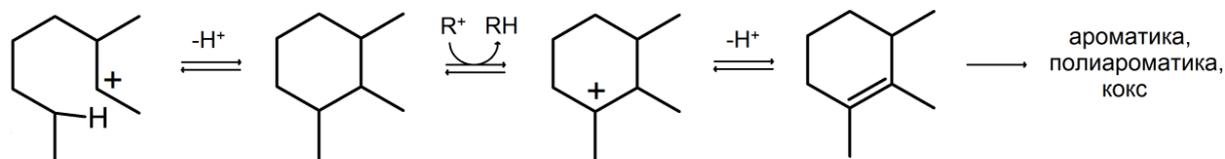


Схема 1.9 – Циклизация, перенос водорода [67]

Термин «кокс» относится к остаткам высокомолекулярных углеводородов, которые образуются на поверхности катализаторов и способствуют потере активности катализатора [75, 76]. Механизм коксообразования сложен и изучен лишь частично. Образование кокса может происходить за счет образования карбокатионов с последующей олигомеризацией различных непредельных соединений с образованием крупных молекул, которые могут блокировать поры и активные центры [77]. Реакции циклизации, наряду с β -элиминированием и переносом водорода, могут приводить к полимерам, полициклическим и графитовым соединениям [67].

1.4 Катализаторы олигомеризации легких олефинов C_3 - C_5

Первый промышленный процесс олигомеризации легких олефинов Catalytic Condensation (позже CatPoly) разработан российским химиком Ипатьевым В.Н. в 1935 г., который в это время работал в фирме UOP. Катализатор данного процесса – твердая фосфорная кислота (фосфорная кислота на кизельгуре) – позволяет получать из легких олефинов C_3 - C_4 бензиновую фракцию с высоким октановым числом [78]. Несмотря на существенные недостатки: короткий срок службы, унос кислоты, коррозия, невозможность регенерации, сложное удаление катализатора из реактора – данный процесс до сих пор эксплуатируется. В России олигомеризацию легких олефинов в присутствии твердой фосфорной кислоты осуществляют/-ли на Нижнекамскнефтехим, Рязанском НПЗ и ОАО Уфанефтехим [79–82].

В промышленности успешно реализованы процессы олигомеризации олефинов C_3 – C_4 и с использованием других гетерогенных катализаторов: аморфных алюмосиликатов (процессы Polynaphta [83], Selectopol [84], Octol [85]), катионообменных смол (NExOCTANE [86, 87], Iso-OctAne [88]).

Среди примеров применения гомогенных каталитических систем для олигомеризации пропилена и бутилена широко известны процессы Dimersol G (димеризация пропилена, инициируемая смесью солей никеля с алкилалюминием), Dimersol X (димеризация бутилена) [89] и Difasol (димеризация *n*-бутена комплексами Ni, активированные $AlEt_2Cl$, в хлоралюминатной ионной жидкости) [90]

В 1982 г. исследователи фирмы Mobil (сейчас ExxonMobil) разработали процесс олигомеризации олефинов C_3 – C_4 на цеолитном катализаторе ZSM-5 (MOGD) [91–93]. Позже появился еще ряд процессов олигомеризации на цеолитсодержащих катализаторах: COD фирмы PetroSA [94-96], EMOGAS фирмы ExxonMobil [97], отечественные процессы с катализатором БАК-70, разработанным ОАО ВНИИОС НК и катализатором ОБ-2, разработанным САПР-Нефтехим [82].

1.4.1 Олигомеризация легких олефинов на цеолитах

Благодаря своим уникальным свойствам – кислотность, высокая термическая и гидротермальная стабильность, формоселективность – цеолиты широко используются как катализаторы и адсорбенты в различных сферах, в особенности, в нефтепереработке и нефтехимии [3]. Цеолиты относятся к наиболее важным катализаторам для олигомеризации легких олефинов. Основным недостатком цеолитов является высокая скорость их дезактивации. Дезактивация происходит из-за отложения кокса, который образуется в результате образования высокомолекулярных олигомеров, полициклических аренов во время последующих реакций олигомеризации и переноса водорода [41].

1.4.1.1 Влияние топологии

В 80-х годах XX века исследователи Mobil разработали катализатор олигомеризации на основе среднепористого цеолита ZSM-5, который позволил получать олигомеры, пригодные для применения в качестве компонентов бензина или дизельного топлива (процесс MOGD) [1,2, 98, 99]. Катализатор получают экструдированием смеси цеолита ZSM-5 ($\text{Si/Al} = 70$) с 35 мас. % оксида алюминия. При работе в режиме: стационарный слой катализатора, 190–310 °С, 4–10 МПа, скорость подачи сырья = 0,5-1 ч⁻¹, образуется до 80 мас. % углеводородов C₁₂₊ с цетановым числом более 55 после гидрирования. При изменении условий (285–375 °С и 0,4-3 МПа) основными продуктами являются олефины C₆–C₉ с октановым числом 92 (по исследовательскому методу).

Было замечено, что на среднепористых цеолитах образуется больше низкоразветвленных углеводородов, чем на цеолитах с широкими порами [41, 100-102]. Кроме того, среднепористые цеолиты в значительной степени препятствуют образованию более тяжелых олигомеров и ароматических продуктов, что замедляет дезактивацию катализатора из-за отложения кокса и, следовательно, обеспечивает более длительный срок службы катализатора [103].

Сообщалось, что цеолиты с одномерной структурой каналов, такие как TON (ZSM-22) или MTW (ZSM-12), способствуют получению линейных олигомеров [101, 104, 105], но ограничение диффузии в них сильно снижает каталитическую эффективность, особенно для олефинов C₅₊. Олигомеры пропилена, полученные на цеолите TON, содержат преимущественно димеры и тримеры [105]. Олигомеризация бутилена на среднепористом цеолите MTT (ZSM-23) с одномерной системой каналов идет с образованием значительного количества тримеров [106, 107]. Селективность образования фракции олефинов C₁₂₊ составляет более 70%. Олигомеры, полученные на цеолите MTT, характеризуются низкой разветвленностью: содержание триметилпентенов во фракции C₈ составляет 23%, в то время как на цеолите MFI их содержание 44%, на цеолите MTW – 59%, а на твердой фосфорной кислоте – 75%. Благодаря своему составу и

химической структуре олигомеров полученный олигомеризат может использоваться в качестве дизельного топлива с цетановым числом более 40.

Широкопористые цеолиты с трехмерной структурой каналов или полостей, как правило, способствуют образованию сильно разветвленных высокомолекулярных продуктов, а иногда и объемных полиядерных аренов, что приводит к более быстрой дезактивации по сравнению со среднепористыми цеолитами [108].

Oscelli и коллеги [103], изучая активность различных цеолитов в олигомеризации пропилена при высоком давлении, обнаружили, что цеолит H-Y активен при 313 К, активность цеолитов H-Omega и H-Offretite увеличивается с повышением температуры реакции (от 473 до 623 К и от 423 до 523 К, соответственно). Цеолит H-ZSM-5 показал низкую активность ниже 573 К, в то время как на цеолите H-Boralite в аналогичных условиях реакции достигалась полная конверсия. На цеолите H-MOR конверсия пропилена при температуре ниже 523 К низкая, что объясняется дезактивацией за счет сильной адсорбции реагентов и/или продуктов при низкой температуре. Кроме того, установлено, что степень разветвленности углеводородной цепи (рассчитанная по спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C) зависит от размера пор цеолита и уменьшается в следующем порядке: Omega > Y > MOR > ZSM-5 > Offretite > Boralite [103, 109]

Олигомеризация бутена на цеолите H-MOR при 5 МПа и 523 К проходит с образованием, в основном, димеров, тримеров и незначительного количества тетра- и пентамеров [48].

Изучение олигомеризации бут-1-ена на цеолитах H-Beta, H-MCM-22 и H-MOR *in situ* ИК-Фурье спектроскопией [110] показало, что мономер мгновенно олигомеризуется при 300 К. При низких температурах (77 К) бут-1-ен до олигомеризации образует водородную связь с кислотными центрами цеолита. Прочность водородной связи позволяет сделать предположение, что у всех образцов цеолитов одинаковая кислотность. Концентрация этих аддуктов достигает максимума при повышении температуры и снижается до нуля по мере протекания олигомеризации. Замечено, что аддукты накапливаются быстрее всего

на цеолите H-Beta, что указывает на более быструю диффузию в каналах H-Beta, по сравнению с H-MCM-22 и H-MOR. Отмечается, что олигомерная цепь, вероятно, быстрее растет в трехмерном цеолите H-Beta.

Хороший контроль разветвленности олигомеров обеспечивает цеолит MFS (ZSM-57) [111]. MFS проявляет более высокую селективность по димерам, чем цеолиты других структурных типов в олигомеризации бут-2-ена, включая BEA* и FER, и низкую селективность по побочным реакциям до 473 К [104].

В олигомеризации олефинов C_5 наиболее активны широкопористые цеолиты. Показано [10], что широкопористый MOR в димеризации фракции C_5 установки каткрекинга активнее в три раза, чем среднепористый пентасил MFI (при 75 °С конверсия пентена составляет 55 и 17 %, соответственно). Тримеризацию смеси изо-пентенов с селективностью по тримерам 34-45% при конверсии более 90% авторам [31] удалось осуществить в присутствии цеолита FAU, самого широкопористого в ряду испытанных катализаторов (H-BEA, H-FAU-6, H-FAU-30 и H-MOR). На цеолитах H-BEA и H-MOR получали, в основном, димеры пентенов (селективность по тримерам 19–31 %).

Celik и др. [32] изучили олигомеризацию пентена с использованием цеолитов различного структурного типа: MFI, FAU, BEA*, MOR, FER. Цеолит FER с двухмерной системой пор среднего размера показал наиболее высокую селективность по димерам – 74%, чем цеолиты с трех- и одномерной пористостью в одинаковых условиях. Авторы объяснили это наблюдение низкой активностью к бимолекулярному крекингу цеолита FER. Подобное замечено и в олигомеризации 1-бутена [112]. Тримеры изобутена были получены селективно на катализаторах FER при низких температурах (70 °С), при этом селективность по тримерам увеличивалась примерно до 70% с увеличением конверсии изобутена из-за отсутствия крекинга [113]. Методы двумерной хроматографии показали, что с ростом конверсии бутена увеличивается разветвленность димеров октена [112].

Сотрудники фирмы UOP исследовали цеолиты MTW (ZSM-12) и MTT (ZSM-23) с одномерной канальной структурой в олигомеризации олефинов C_3 , C_4 и C_5 [114, 115]. Установлено, что эти материалы имеют более длительный срок

службы в реакции олигомеризации, чем многие материалы с двух-, трехмерной структурой каналов [41, 116]. Добавление пентенов к сырью олигомеризации (олефины C₃-C₄) способствует снижению выхода более тяжелых олигомеров, что позволяет получить больше фракции, пригодной для использования в качестве компонента бензина. Катализатор на основе широкопористого цеолита MTW (80/20 – MTW/Al₂O₃) показал хорошую селективность по олигомерам C₆-C₁₂ – 85%. Обработка ортофосфорной кислотой или дигидроортофосфатом аммония позволяет увеличить селективность образования олигомеров C₆-C₁₂ до 90–97 %, однако, при этом наблюдали снижение активности катализатора [117].

В работе [118] авторы пришли к выводу, что структура цеолита напрямую не влияет на структуру продуктов, но влияет на рост олигомерной цепи и способность олигомеров диффундировать из кристаллов, не участвуя в нежелательных реакциях, таких как изомеризация и β-расщепление. Таким образом, стерические ограничения относительно роста цепи, превышающих размеры пор в одномерных цеолитах, таких как TON или MOR, являются причиной их высокой селективности в олигомеризации по сравнению с селективностью в реакции β-расщепления. С другой стороны, трехмерные цеолиты, такие как MFI, BEA* или FAU, способствуют образованию олигомеров с размерами, слишком большими для диффузии через каналы, которые, следовательно, расщепляются на более мелкие углеводороды.

Было показано [119], что скорость олигомеризации бутилена на цеолитах H-Beta контролируется диффузией олигомеров в микропорах, что приводит к образованию более тяжелых продуктов, чем на ZSM-5 со средними порами, что также наблюдалось в других работах [31, 120-122]. Установлено, что, в условиях, когда диффузия протекает медленнее, чем реакция, более длительное пребывание бутена в структуре цеолита приводит к увеличению вероятности роста олигомерной цепи и, следовательно, молекулярной массы продуктов [119]. Это также увеличивает вероятность реакций изомеризации и крекинга.

1.4.1.2 Влияние кислотности

Концентрация кислотных центров цеолитов связана с соотношением Si/Al [123, 124]. Высокое содержание алюминия и, следовательно, высокая концентрация кислотных центров приводит к значительному закоксуыванию и сокращению срока службы катализатора [102, 125]. Причем, чем ближе расположены кислотные центры, тем, вероятно, выше скорость образования ароматических соединений. Отмечают [102], что высокая концентрация кислотных центров может приводить к ограничению роста олигомеров пропилена, так как стерические ограничения, налагаемые адсорбированными олигомерами на близлежащие активные центры, ограничивают образование тримеров пропена, тем самым снижая конверсию пропена и повышая селективность образования димеров. Высокое соотношение Si/Al в H-ZSM-5 приводит к меньшей селективности по углеводородам C₁₂₊ [126].

Проведенный авторами [125] анализ распределения продуктов превращения *n*-бутенов в присутствии цеолитов H-ZSM-5, отличающихся соотношением Si/Al, свидетельствует, что протекание реакции преимущественно в объеме катализатора или на внешней поверхности зависит от количества кокса, образующегося внутри катализатора. Для образцов H-ZSM-5 с более высокой концентрацией кислотных центров количество твердого кокса достаточно, чтобы перекрыть доступ реагентам к внутренним кислотным центрам, в результате чего доминирует внекристаллический катализ. Для менее кислотных образцов (с высоким соотношением Si/Al) образование твердого кокса выражено в меньшей степени и допускается внутрикристаллический катализ.

Были предприняты попытки дезактивировать внешнюю поверхность кристаллов цеолита с целью улучшить селективность процесса олигомеризации. Для селективной дезактивации или модифицирования внешней поверхности цеолитов обычно используют большие молекулы, такие как 2,6-ди-*трет*-бутилпиридин [63], 2,4,6-коллидин [127], гексаметилдисилазан [123] и 4-метилхинолин [123, 128]. Wilshier сообщил о силилированном при помощи

гексаметилдисилазана цеолите ZSM-5, на котором проводили олигомеризацию пропилена в реакторе с неподвижным слоем с массовой скоростью подачи сырья равной $0,7 \text{ ч}^{-1}$ [123]. Поверхностные гидроксильные группы цеолита были превращены в триметилсилоксильные группы. Структуры олигомеров пропена C_{20+} , полученные на цеолите H-ZSM-5 с дезактивированной внешней поверхностью, представляли собой в основном углеводороды с низкой разветвленностью. Олигомеризация на внешней поверхности H-ZSM-5 привела к большому количеству продуктов с высокой разветвленностью.

Chen и Bridger [63] показали, что олигомеризация пропилена, изо-бутилена и дец-1-ена на цеолите H-ZSM-5, активные центры на внешней поверхности которого были дезактивированы 2,6-ди-*трет*-бутилпиридином, позволяет получать олигомеры с почти линейной структурой. Однако, несмотря на возможность получения с помощью подобных постобработок низкоразветвленных олигомеров, такой подход приводит к снижению выхода олигомеров.

В основном олигомеризацию легких олефинов проводят в присутствии цеолитных катализаторов в H-форме. Природа кислотности (бренстедовские или льюисовские центры) также имеет важное значение для олигомеризации.

Цеолит ZSM-5 в H-форме обладает высокой активностью в реакции переноса водорода, что приводит к частичному гидрированию олефинов в соответствующие алканы (при этом образуются циклические продукты, в том числе ароматические соединения) и снижению селективности по углеводородам C_6-C_9 (в олигомеризации пропена). Для изучения влияния природы активных центров на каталитические свойства цеолитов H-ZSM-5 в олигомеризации легких олефинов синтезировали [129–132] ряд металлосиликатов путем изоморфного замещения Al на различные переходные металлы. Было обнаружено, что металлосиликаты H-Fe-ZSM-5 [129–132] и H-Co-ZSM-5 [129, 132] могут полностью превращать легкие олефины в компоненты бензина с высоким октановым числом при высокой скорости подачи сырья. Например, при

конверсии пропилена 95% можно получать в основном разветвленные олефины с уменьшенной долей ароматических соединений.

Изучена олигомеризация легких олефинов на модифицированных металлами цеолитах, полученных заменой катионов групп I и II при помощи ионного обмена на катионы таких металлов, как Ni, Ga, Zn и т.д. [133, 135]. Большое количество исследований посвящено изучению каталитических свойств никель-содержащих цеолитов [136–138]. В этих исследованиях сообщалось, что образуется широкий спектр продуктов олигомеризации, от димеров пропена/бутена до их тетрамеров. Кроме того, было обнаружено, что катализаторы быстро дезактивируются.

Среди алкенов большую ценность представляют собой олефины C₆-C₁₆ с линейной структурой, являющиеся сырьем для производства пластификаторов и поверхностно-активных веществ [139], поэтому некоторые исследователи изучали возможности селективной димеризации легких олефинов на металл-модифицированных цеолитах. Показано [140–142], что при олигомеризации пропилена и бутена на Co-Na-Ca-Y, Ni-Na-Y, Ni-Na-X и H-Na-Ni-ZSM-5 селективность образования линейных димеров достигает 31–37 % при конверсии 70–90 % и 65%, соответственно.

Bell и др. сообщили [143, 144], что присутствие в цеолите Ni-X таких катионов, как Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, влияет на активность и селективность катализаторов в димеризации пропена. Введение в цеолит Ni-X щелочных металлов приводит к увеличению активности в димеризации и росту фракции разветвленных гексенов в ряду: Ni-K-X < Ni-Na-X < Ni-Li-X. В ряду образцов, модифицированных щелочноземельными металлами, активность и выход разветвленных гексенов возрастали в ряду: Ni-Mg-X < Ni-Ca-X < Ni-Sr-X. По мнению авторов, это связано с изменением свободного объема внутри большой полости цеолита X. В образцах, полученных модифицированием цеолита Ni-X щелочноземельными металлами, катионы последних располагаются внутри гексагональных призм и содалитовых ячеек, а при модифицировании щелочными металлами некоторые катионы локализуются в больших полостях, что приводит

к уменьшению свободного пространства полости с увеличением размера катиона. Поэтому образцы, содержащие более крупные катионы, менее активны в реакции. Уменьшение объема свободного пространства большой полости позволяет получать больше линейных молекул гексенов, поскольку для образования разветвленных изомеров гексена требуется больше пространства.

В работах [145, 146] исследовали цеолит Ni-Ca-LTA в димеризации бутена. В узкопористом цеолите LTA химические превращения возможны только в устьях пор или на внешней поверхности. Это исследование показало, что для достижения высокой селективности по линейным и одноразветвленным алкенам в каталитической системе важно сочетание высокой концентрации катионов Ni^{2+} с отсутствием брэнстедовских кислотных центров. Авторам удалось добиться 95% селективности по *n*-октену и метилгептену при конверсии 35%.

Присутствие катионов щелочных (Na^+ или Li^+) или щелочноземельных (Ca^{2+} или Mg^{2+}) металлов, регулирующих кислотно-основные свойства цеолитов, заметно влияет на активность и селективность Ni-содержащих катализаторов димеризации 1-бутена. Сокаатионы блокируют брэнстедовские кислотные центры, катализирующие димеризацию 1-бутена. Низкая концентрация брэнстедовских кислотных центров на этих катализаторах уменьшает изомеризацию двойной связи бутена и ингибирует образование диметилгексена как первичного продукта. Отрицательным эффектом введения сокаатионов является их способность ускорять скорость реакции изомеризации бутена-1 в бутен-2, что приводит к увеличению выхода диметилгексена [147].

1.4.1.3 Влияние пористости и размера кристаллов

Важное значение имеет разработка эффективных цеолитных материалов, обладающих не только высокой активностью и селективностью, но и более длительным сроком службы. Одним из наиболее перспективных подходов в этом направлении является получение цеолитов с иерархической пористой структурой,

т.е. таких, в которых, помимо микропор, есть поры большего размера, например, мезо и/или макро [148].

Цеолиты с иерархической пористой структурой показали себя эффективными катализаторами в различных процессах [149, 150], поскольку наличие в них пор большего размера обеспечивает хорошую доступность активных центров и упрощает диффузию для молекул, участвующих в реакции, что позволяет ускорить каталитические превращения и избежать нежелательных вторичных реакций и коксообразования. Т.е. мезопоры в иерархических цеолитах выполняют роль транспортных пор, и создание их в цеолите приводит к тому, что диффузионный путь в микропорах становится короче (Рисунок 1.4). Подобный эффект улучшения массопереноса достигается как в монокристаллах цеолита с мезопорами, так и в цеолитах, представляющие собой агрегаты из сросшихся нанокристаллов [151].

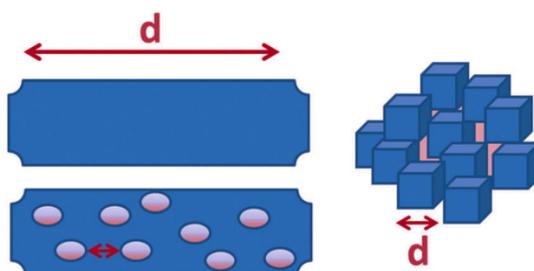


Рисунок 1.4 – Уменьшение диффузионного расстояния d либо за счет включения системы вторичных пор в крупные кристаллы цеолита, либо за счет уменьшения размера кристаллов в агрегатах цеолита [151]

Существует три подхода к синтезу иерархических цеолитов: 1) методы прямого синтеза, так называемый подход «снизу вверх», с использованием темплатов или без использования темплатов; 2) пост-синтетические, деструктивные методы (подход «сверху вниз») – извлечение атомов алюминия или кремния из кристаллической решетки цеолитов; 3) смешанные методы, объединяющие предыдущие два подхода [150–154].

Cristina Martínez и коллеги [155] показали преимущества комбинирования методов десилилирования и деалюминирования. Обработка щелочью приводит к созданию дополнительной мезопористости в цеолите Theta-1 с одномерной системой каналов, а последующая кислотная обработка позволяет “очистить” поверхность цеолита от внекаркасных отложений алюминия, в результате чего происходит восстановление микропористости до значений, близких к характеристикам исходных образцов, и увеличение концентрации Бренstedовских кислотных центров. Модифицированный цеолит Theta-1 показал высокую активность в олигомеризации пропилена, гораздо более высокую стабильность работы во времени и улучшенную селективность по олигомерам C_{12+} , по сравнению с исходным микропористым цеолитом Theta-1.

Неоднократно демонстрировалось влияние размера кристаллов цеолита MFI на производительность в олигомеризации. Показано, что кристаллы меньшего размера обеспечивают более длительный срок службы и более низкую склонность к коксообразованию [156, 157]. В работе [126] авторы показали влияние диффузии и концентрации кислотных центров в олигомеризации пропилена и пентена на образцах цеолита ZSM-5, отличающихся размером кристаллов, концентрацией кислотных центров и пористостью: микропористые образцы ZSM-5 и микро-мезопористые, полученные обработкой щелочью (десилилирование). Установлено, что решающими характеристиками ZSM-5 для его эффективного использования в процессе олигомеризации пропилена являются размер кристаллов и концентрация кислотных центров, а создание мезопористости в цеолите ZSM-5 позволяет лишь немного увеличить конверсию пропилена. В тоже время при олигомеризации пентена только на иерархическом образце удается достигнуть стабильной работы при максимальной конверсии и повышенного выхода олигомеров C_{15+} .

Подобные наблюдения были сделаны авторами других работах, в которых иерархический цеолит ZSM-5 (получен постсинтетической обработкой щелочью) испытан в олигомеризации бутилена [158]. Авторы отмечают, что цеолиты с иерархической пористой структурой проявляют высокую стабильность в

олигомеризации, поскольку в них, благодаря улучшенной диффузии, значительно медленнее протекает блокировка пор продуктами реакции и дезактивация вследствие образования кокса. К тому же, облегченный массоперенос и наличие более крупных пор позволяют получать больше продуктов реакции с высокой молекулярной массой. Аналогично, в работе [159] авторы отмечают высокую активность и стабильность в олигомеризации пент-1-ена иерархического морденита, на котором получали до 90% олигомеров со степенью олигомеризации $n=3-6$ (180 °C, 5 МПа, 1 ч⁻¹).

Уменьшение размера кристаллов широкопористого цеолита Beta и регулирование концентрации и силы Бренstedовских кислотных центров привело к получению высокоактивных и стабильных катализаторов для получения олигомеров пентена, пригодных для использования в качестве компонентов бензина и, особенно, дизельного топлива [160]. Нанокристаллические образцы цеолита Beta (Si/Al=15) с размером кристаллов 10-15 нм и пониженной концентрацией кислотных центров способствовали более селективному по сравнению с коммерчески доступными образцами наноразмерных цеолитов Beta образованию три- и тетрамеров пентена (до 70% при 200 °C, 4 МПа), работали без потери активности около 6 ч, сохраняя величину конверсии на уровне 80%. Аналогичный результат получен этими же авторами в олигомеризации пентена с нанокристаллическим феррьеритом [161].

1.4.2 Олигомеризация легких олефинов на аморфных алюмосиликатах

Аморфные алюмосиликаты – известный класс гетерогенных кислотных материалов, обладающих высокой термостабильностью, что важно для процесса их регенерации, и довольно дешевых в производстве. Мезопористые аморфные алюмосиликаты зарекомендовали себя как эффективные катализаторы, с точки зрения активности и селективности, в реакциях, которые протекают с участием или образованием объемных молекул [46, 47]. Одной из таких реакций является олигомеризация легких олефинов C₃–C₄, которая на аморфных алюмосиликатах

проходит с получением либо дизельного дистиллята (содержит много аренов, углеводородов с высокой степенью разветвленности и поэтому имеет низкое цетановое число – 20-30), либо бензина (характеризуется высоким октановым числом, обычно ОЧИ = 92–94).

A. de Klerk [162] показал перспективность применения аморфного алюмосиликата ASA в олигомеризации фракции олефинов C_3 – C_{10} , полученных синтезом Фишера-Тропша. Выход дистиллята достигал 65-70% при 180 °С, 6 МПа, 1 ч⁻¹. Сообщается, что, несмотря на высокую склонность ASA к образованию ароматических углеводородов, катализатор проработал 100-120 дней за один цикл.

Помимо традиционных аморфных алюмосиликатов, в олигомеризации легких олефинов исследованы мезопористые аморфные алюмосиликаты Al-MTS [163–165], Al-MCM-41 [113, 165–170], Al-SBA-15 [165, 171, 172], Al-TUD-1 [173].

В работе [162] установлено, что олигомеризация бут-1-ена на мезопористых алюмосиликатах Al-MTS идет с образованием, преимущественно, димеров бутена (150 °С, 1,5–2 МПа). Авторы отмечают более высокую стабильность работы мезопористых катализаторов по сравнению с микропористыми цеолитами BEA* и MFI. Наблюдаемые закономерности объясняются тем, что алюмосиликаты Al-MTS, в отличие от цеолитов, во-первых, обладают умеренной кислотностью, а, во-вторых, в мезопористых алюмосиликатах отсутствуют диффузионные ограничения, благодаря чему диффузия продуктов олигомеризации бутена из пор катализатора осуществляется быстрее, тем самым препятствуя протеканию побочных реакций.

Catani и др. [166] исследовали олигомеризацию олефинов C_2 , C_4 , и C_5 в присутствии мезопористых аморфных алюмосиликатов MCM-41 с мольным соотношением Si/Al = 10, 20, 70. Олефины C_4 – C_5 с высокой селективностью превращаются в углеводороды с температурой кипения дизельного топлива. Наибольший выход указанной фракции (около 75%) достигнут на MCM-41 с Si/Al = 20 при 160 °С, 5 МПа, массовая скорость подачи сырья = 5,3 ч⁻¹. В то же время степень превращения этилена оказалось очень низкой.

Исследование дезактивации [167] мезопористых алюмосиликатов с одинаковой пористостью, но разной концентрацией кислотных центров, в олигомеризации пропилена показало, что чем больше количество кислотных центров Льюиса, тем выше начальная каталитическая активность и образование разветвленных олигомеров. Чем выше количество Бренstedовских кислотных центров, тем выше скорость дезактивации и образования предшественников кокса.

Мезопористые алюмосиликаты Al-MTS, Al-MCM-41 и Al-SBA-15 проявили высокую активность в олигомеризации гекс-1-ена [165]. На алюмосиликате Al-SBA-15 основными продуктами были димеры (47%), на Al-MTS – фракция C₁₉–C₃₀ (33%) (200 °C, 5 МПа, растворитель – *n*-октан). Катализаторы показали высокую стабильность в реакции, однако при сравнении с каталитическими свойствами цеолитов MFI, было обнаружено, что на мезопористых алюмосиликатах адсорбируется больше тяжелых продуктов реакции.

Выводы по главе 1

Источниками олефинов C₅ на сегодняшний день являются продукты термического и окислительного пиролиза, дегидрирования парафинов, термического и каталитического крекинга нефтяных фракций, процесса Фишера-Тропша и некоторых других процессов нефтепереработки, а также возрастающие объемы продуктов крекинга биомассы и различных полимерных отходов, в том числе пластика.

В настоящее время олефины C₅ в основном используют в производстве синтетического каучука, а избыточные количества добавляют непосредственно в бензин. Высокая летучесть и реакционная способность олефинов C₅ в фотохимических реакциях приводит к тому, что именно они отвечают за образование тропосферного озона. Поэтому во многих странах предпринимаются попытки уменьшить содержание пентенов в бензинах.

Одним из направлений рациональной переработки фракции пентенов в более ценные химические продукты является их олигомеризация. Олигомеры пентенов после гидрирования используются в качестве компонентов бензинового (димеры) либо дизельного топлива (тримеры и более высокомолекулярные). Другие сферы применения олигомеров пентена – компоненты присадок. Их также применяют в производстве эпоксидов, аминов, алкилированных ароматических соединений и синтетических жирных кислот.

Олигомеризация олефинов относится к реакциям кислотно-основного типа, и наиболее распространенными промышленными катализаторами олигомеризации низших олефинов являются силикафосфатные (SPA- фосфорная кислота, нанесенная на природный или синтетический диоксид кремния). Фосфорнокислотные катализаторы характеризуются рядом серьезных недостатков: короткий срок службы, коррозия оборудования, сложности при удалении катализатора из реактора и его утилизации. Кроме того, образующиеся олигомеры представляют собой сильноветвленные соединения, что осложняет их использование в качестве компонентов дизельного топлива.

В связи с указанным, поиску альтернативных эффективных гетерогенных катализаторов процесса олигомеризации легких олефинов уделялось постоянное внимание, что в итоге привело к активному использованию в олигомеризации цеолитных катализаторов.

Из анализа литературных данных следует, что среди цеолитсодержащих катализаторов в олигомеризации низших олефинов наиболее изучены каталитические системы на основе цеолитов структурного типа MFI (ZSM-5). Например, реализованы промышленные процессы олигомеризации легких олефинов в бензиновые и дизельные фракции на цеолите HZSM-5 (MOGD (Mobil olefin to gasoline and distillate, 1980-e). Однако применение катализаторов на основе цеолита типа MFI с порами среднего диаметра $\sim 5,5\text{\AA}$ приводит к ограничению степени разветвления образующихся олигомеров (преимущественно только метилразветвленные линейные производные) и степени олигомеризации (образуются преимущественно димеры). Такие ограничения позволяют

эффективно производить высококачественные дизельные фракции из пропилена и бутилена, однако при олигомеризации пентена наблюдается низкий выход олигомеров. Кроме того, упомянутые микропористые цеолитные катализаторы быстро дезактивируются из-за блокирования микропор образующимися продуктами уплотнения.

Таким образом, на сегодняшний день имеются следующие проблемы: избыток фракций амиленов, необходимость их квалифицированной переработки, недостаточная разработанность эффективных технологий олигомеризации олефинов C_5 , недостаточно высокая активность и быстрая дезактивация исследованных в олигомеризации микропористых цеолитных катализаторов.

Из анализа литературы следует, что перспективными материалами для создания эффективных катализаторов олигомеризации олефинов C_5 могут стать цеолиты с иерархической пористой структурой и мезопористые аморфные алюмосиликаты.

ГЛАВА 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты и катализаторы

В работе использовали пент-1-ен (97%, фирмы Acros) и фракцию углеводородов C₅ (ОАО «Синтез-каучук», г. Стерлитамак), состав которой представлен в Таблице 2.1. Пент-1-ен – прозрачная бесцветная жидкость с температурой кипения 30,1 °С, плотностью 650,9 кг/м³. Фракция амиленов – прозрачная бесцветная жидкость. Технический амилен кипит при 39–40,5 °С, плотность 650,9 кг/м³.

Таблица 2.1 – Состав изоамиленовой фракции

Углеводороды	<i>i</i> -P	3MB1	<i>n</i> -P	P1	2MB1	E-P2	Z-P2	2MB2	IP
Концентрация, мас. %	1,7	2,9	9,4	0,8	28,0	2,7	1,3	52,4	0,8

i-P – изопентан, 3MB1 – 3-метилбут-1-ен, *n*-P – *n*-пентан, P1 – пент-1-ен, 2MB1 – 2-метилбут-1-ен, E-P2 – транс-пент-2-ен, Z-P2 – цис-пент-2-ен, 2MB2 – 2-метилбут-2-ен, IP – изопрен

Цеолиты Na-Y (SiO₂/Al₂O₃ = 5) и Na-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 40) синтезированы в ООО «Ишимбайский специализированный химический катализаторный завод», H-ZSM-12 (SiO₂/Al₂O₃ = 34) и NH₄-Beta (SiO₂/Al₂O₃ = 18) – в АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Цеолит Na-MOR (SiO₂/Al₂O₃ = 10) – приобретали в Clariant International, NH₄-Beta (SiO₂/Al₂O₃ = 40) – в Zeolyst International. Образцы цеолитов в Na-форме переводили в H-форму ионным обменом в растворе NH₄NO₃ и последующей термообработкой на воздухе при 540°С в течение 4 ч. Полученные таким образом образцы цеолита Y с разной степенью декатионирования $\alpha=0,62$ и $0,93$ далее обозначены 0,62NaH-Y и 0,93H-Y. NH₄-Форму цеолитов Beta (SiO₂/Al₂O₃ = 18 и 40) переводили в H-форму 4-х часовой термообработкой на воздухе при 540 °С.

Гранулированный цеолит Na-Y высокой степени кристалличности с иерархической (микро-мезо-макропоры) пористой структурой Na-Yh ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5,7$) синтезировали по разработанной в лаборатории методике [174,]). С помощью ионного обмена в растворе NH_4NO_3 и последующей термообработки на воздухе получали образцы цеолита H-Na-Yh с различной степенью декатионирования (степень обмена ионов Na^+ на H^+ $\alpha=0,75$ и $0,97$).

Образец HNa-Yh со степенью обмена ионов Na^+ на H^+ $\alpha = 0,97$ подвергали обработке 100%-ым водяным паром (ТПО), и обозначен как H-USYh.

Образец H-USYh a.t. получали обработкой раствором лимонной кислоты образца H-USYh, соответственно.

Перед каталитическими испытаниями образцы цеолитов подвергали термообработке 4 ч на воздухе при $540\text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.1 Золь-гель синтез алюмосиликатов ASM

Мезопористые алюмосиликаты с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20, 40, 80$ готовили при помощи золь-гель синтеза по методике, описанной в [175-177]. Для синтеза ASM с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ 14 г тетраэтилортосиликата и 0,32 г (1,3 г для $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ и 0,65 для $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) нитрата алюминия добавляли к 12 мл воды и 28 мл этанола. Исходный раствор с $\text{pH} \sim 3$ выдерживали в термостате при $58\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 ч до точки гелеобразования. Затем добавляли 6,3 г спиртового раствора аммиака (25%) до достижения $\text{pH}=10$ с последующим выдерживанием полученной смеси при $25\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Далее все приготовленные образцы подвергали термообработке при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5-6 ч. Синтезированные алюмосиликаты дробили до порошков фракционного состава $<100\text{ }\mu\text{м}$.

2.1.2 Методика проведения ионного обмена в цеолитах

Ионный обмен Na^+ на различные катионы проводили в изотермическом стеклянном реакторе периодического действия при интенсивном перемешивании суспензии [178, 179]. Навеску цеолита в натриевой форме помещали в реактор и

заливали 5%-м раствором NH_4NO_3 . Ионный обмен проводили при 70 °С, при постоянном перемешивании в течение 2-х ч. Полученную суспензию цеолит – ионообменный раствор отфильтровывали.

Для достижения наибольшей степени ионного обмена осадок на фильтре промывали горячим (70 °С) раствором NH_4NO_3 2 раза, а затем 2 раза горячей дистиллированной водой. Образец высушивали при 120 °С 2 ч и прокаливали при 540 °С 4 ч.

Цеолиты Na-Yh переводили в NiNa-форму обработкой раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при 70 °С с последующей сушкой при 120 °С и прокаливанием при 540 °С. Для достижения степени обмена 0,79 ионный обмен проводили 3 раза.

2.1.3 Методика проведения термопаровой обработки образцов цеолита

Цеолиты H-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$), H-Yh подвергли ультрастабилизации в токе 100% водяного пара в проточной системе. Температура термопаровой обработки (ТПО) – 540 °С, продолжительность 3 ч. Разовая загрузка цеолита 20 см³.

2.1.4 Методика деалюминирования образцов цеолита кислотной обработкой

Деалюминирование цеолитных катализаторов лимонной кислотой проводили в изотермическом стеклянном реакторе периодического действия. Навеску цеолита смешивали с 0,3 или 1 Н водным раствором лимонной кислоты в массовом соотношении 1:10. Смесь перемешивали при температуре 70 °С в течение 1 ч. Затем суспензию фильтровали, промывали, пока pH не достигнет 7 и подвергали сушке.

2.1.5 Нанесение оксида никеля на поверхность алюмосиликатов методом пропитки

Образцы $c\text{Ni}/\text{Na-Yh}$ (c – мас. % никеля.) получали методом пропитки по водопоглощению раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующей сушкой при 120 °С и прокаливанием при 540 °С в течение 4 ч в атмосфере воздуха.

2.2 Физико-химические исследования полученных материалов

2.2.1 Анализ фазового состава алюмосиликатов

Фазовый состав и степень кристалличности образцов определяли в сравнении с эталонами на дифрактометре D8 Advance «Bruker» в монохроматизированном CuK_α излучении в области углов 2θ от 5 до 40° с шагом 0,5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Относительную степень кристалличности рассчитывали по отношению суммарной интегральной интенсивности от кристаллической фазы к суммарной интегральной интенсивности от кристаллической и аморфной фаз.

Решеточный модуль образцов цеолита Y вычисляли по уравнению Брека-Фланегена, исходя из рассчитанных параметров элементарной ячейки [180].

2.2.2 Методика определения статической адсорбционной емкости алюмосиликатов по парам воды, бензола

Для определения равновесных адсорбционных емкостей полученных образцов по парам H_2O (AH_2O) и C_6H_6 (AC_6H_6) при 20°C ($\text{см}^3/\text{г}$) использовали эксикаторный способ [181]. Для этого навески алюмосиликата, прокаленные при температуре 450°C в течение 3 ч, помещали в предварительно взвешенные бюксы. Бюксы с навесками без крышек ставили на подставки в эксикаторы, с дистиллированной водой на 18 ч, с бензолом – на 5 ч при температуре в помещении 23°C . По истечении указанного времени бюксы закрывали крышками и взвешивали с погрешностью не более 0,0002 г. Статическую емкость рассчитывали по формуле:

$$A = d \cdot C / M \quad (1)$$

где C – масса поглощенного адсорбата, г;
 M – масса навески прокаленного образца, г;
 d – плотность адсорбата, $\text{г}/\text{см}^3$.

2.2.3 Определение удельной поверхности и пористых характеристик алюмосиликатов

Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на сорбтометре NOVA 1200e «Quantachrome». Удельную поверхность рассчитывали по теории БЭТ, распределение размера пор – по десорбционной кривой методом БДХ (Баррета-Джойнера-Халенды), общий объем пор – методом БДХ. Объем микропор в присутствии мезопор определяли t-методом.

2.2.4 Методика определения химического состава алюмосиликатов

Химический состав образцов катализатора был охарактеризован методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu EDX 7000P с рентгеновской трубкой с родиевым анодом. Напряжение 15-50 кВ; ток 20-1000 мкА; коллиматор 5 мм. Образцы помещались в тару из полипропилена и анализировались методом фундаментальных параметров в вакууме с использованием каналов [Na-Sc], [Ti-U].

2.2.5 Исследование алюмосиликатов методом сканирующей электронной микроскопии

Размеры и морфологию кристаллов образцов были проанализированы при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi Regulus SU8220. Изображения получены в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ.

2.2.6 Исследование кислотных свойств алюмосиликатов методом ТПД аммиака

Кислотные свойства цеолитов определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД) [182].

Подготовка образцов заключалась в их термообработке при 550 °С в течение 1 ч в токе предварительно осушенного гелия. Аммиак адсорбировали при 100 °С в течение 0,5 ч, после чего физически адсорбированный NH₃ удаляли в токе гелия при 100 °С в течение 1 ч. Эксперименты по ТПД NH₃ проводили в интервале от 100 до 550 °С в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью подъема температуры 10 °С/мин. Выделяющийся NH₃ регистрировали детектором по теплопроводности. Концентрацию «слабых» кислотных центров характеризовали количеством десорбированного NH₃, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора (мкмоль/г) в интервале температур от 100 до 350 °С, а концентрацию «сильных» кислотных центров - количеством десорбированного NH₃ (мкмоль/г) в интервале температур от 350 до 550 °С.

2.2.7 Исследование кислотных свойств алюмосиликатов методом ИК-спектроскопии с адсорбцией пиридина

Спектры адсорбированного пиридина регистрировали на ИК Фурье спектрометре Bruker Vertex-70V. Спектры записывали с разрешением 4 см⁻¹ в диапазоне 400-4000 см⁻¹. Плотность таблетки для регистрации ИК-спектров составляла 10 мг/см². Образцы прокаливали при 400 °С в вакууме (5×10⁻¹ Па) 4 ч. Адсорбцию пиридина проводили при 150 °С и 3×10⁻² Па² 30 мин, затем вакуумировали при 150 °С, 5×10⁻¹ Па в течение 30 мин. ИК-спектры снимали при комнатной температуре до адсорбции и после адсорбции/десорбции пиридина при 150 °С, 250 °С и 350 °С с интервалами в 30 мин. Количественную оценку брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) проводили путём интегрирования полосы в интервале 1515-1565 см⁻¹, льисовских кислотных центров (ЛКЦ) – 1435-1470 см⁻¹, исходя из известных в литературе интегральных молярных коэффициентов экстинкции пиридина для центров каждого типа [183].

2.3 Методика олигомеризации олефинов C₅

Олигомеризацию проводили в автоклавах, куда загружали олефин и катализатор. Обогрев автоклавов проводили в термостатируемой печи, в которой они непрерывно вращались при 60–200 °С в течение 1–5 ч. Количество катализатора составляло 5–30 % мас. в расчете на исходную смесь. После окончания реакции автоклавы вскрывали, предварительно охладив их жидким азотом. Реакционную смесь отделяли от катализатора фильтрованием и разделяли на две фракции: «амиленовую» и «олигомерную», после чего анализировали.

Для оценки стабильности образцов отработанные катализаторы использовались повторно без регенерации. Упомянутое далее число повторных загрузок катализатора – это количество циклов работы катализатора.

2.4 Методики анализа продуктов реакции

Анализ продуктов изомеризации пент-1-ена осуществляли методом газовой хроматографии (ГХ) на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» с детектором по теплопроводности. Условия анализа: металлическая насадочная колонка длиной 6 м с фазой дибутилфталат (20%) на диатомитовой глине, температура анализа 30–100 °С с программированным нагревом 2 °С/мин, температура детектора 35 °С, температура испарителя 45 °С, газ-носитель – гелий – 30 мл/мин.

Олигомеры анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе HRGS 5300 Mega Series «Carlo Erba» с пламенно-ионизационным детектором и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе LC-20 Prominence (Shimadzu).

Условия ГЖХ-анализа: стеклянная капиллярная колонка длиной 25 м, температура анализа 50–280 °С с программированным нагревом 8 °С/мин, температура детектора 250 °С, температура испарителя 300 °С, газ-носитель – гелий – 30 мл/мин.

Условия ВЭЖХ-анализа: полистирольная колонка Plgel 500Å, скорость подачи толуола 0,8 мл/мин, рефрактометрический детектор.

Активность катализаторов оценивали величиной суммарной конверсии пент-1-ена X:

$$X_{ol} = \left(1 - \frac{C(iC_5^0)_0 + C(nC_5^0)_0}{C(iC_5^0)_t + C(nC_5^0)_t} \right) \cdot 100^2 : C(\alpha C_5^-)_0 \quad (2)$$

$$X_{is} = \frac{100 - X_{ol}}{100} : \left(\sum C(C_5^-)_t - C(\alpha C_5^-)_t \right) \quad (3)$$

$$X = X_{ol} + X_{is} \quad (4),$$

где X_{ol} – конверсия в олигомеры;

X_{is} – конверсия в изомеры;

$C(iC_5^0)_0$, $C(nC_5^0)_0$ и $C(\alpha C_5^-)_0$ – концентрации изопентанов, н-пентана и пент-1-ена, соответственно до (0) и после реакции (t);

$\sum C(C_5^-)_t$ – сумма изомеров пент-1-ена.

Селективность образования изомеров и продуктов олигомеризации пента-1-ена рассчитывали по следующим формулам:

$$S_{ol} = \frac{X_{ol} \cdot 100}{X} \quad (5)$$

$$S_{is} = \frac{X_{is} \cdot 100}{X} \quad (6)$$

$$S_i = \frac{C_i \cdot S_{ol}}{100}, \quad (7),$$

где S_{ol} – селективность образования олигомеров;

S_{is} – селективность образования изомеров;

C_i , S_i – концентрация и селективность образования одной из фракции продуктов олигомеризации (димеры, тримеры, олигомеры $n \geq 4$, олигомеры продуктов крекинга).

Активность катализаторов в олигомеризации изоамиленов оценивали величиной суммарной конверсии олефинов C_5 , X:

$$X = \frac{C(C_5^-)_0 - C(C_5^-)_t}{C(C_5^-)_0} \cdot 100, \quad (8),$$

где $C(C_5^-)_0$ и $C(C_5^-)_t$ – концентрация олефинов C_5 до и после реакции, соответственно.

Селективность S_i и выход γ_i продуктов олигомеризации амиленов рассчитывали по следующим формулам:

$$S_i = \frac{C_i \cdot 100}{100 - C(C_5)} \quad (9)$$

$$\gamma_i = \frac{S_i \cdot X}{100}, \quad (10),$$

где C_i , S_i , γ_i – концентрация в реакционной массе, селективность образования и выход одной из фракций продуктов олигомеризации (димеры, тримеры, олигомеры $n \geq 4$, олигомеры продуктов крекинга);

$C(C_5)$ – концентрация углеводородов C_5 в реакционной массе.

2.5 Методика гидрирования олигомеров

Катализатор ГМ-3 (52% Ni/SiO₂) [184] активировали при 450 °С в токе водорода 4 ч. Затем активированный катализатор при подаче инертного газа (N₂) переносили в колбу с реакционной массой, разбавленной *n*-пентаном в соотношении 5:1 (мас.). Полученную смесь помещали в автоклав. Концентрация катализатора составляла 5 мас. % от всей смеси.

Реакцию гидрирования проводили под давлением 3 МПа в атмосфере водорода при 140 °С, 4 ч. После гидрирования реакционную массу отделяли от катализатора фильтрованием.

2.6 Методики идентификации олигомеров

Олигомерные продукты идентифицировали методом хроматомасс-спектрометрии, ¹H, ¹³C-спектроскопии.

Масс-спектры высокого разрешения записывали на приборе фирмы «Fisons», хроматограф которого снабжен 50 м капиллярной кварцевой колонкой DB 560.

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C и DEPT-135 записывали на спектрометре «Bruker AVANCE-400» с рабочей частотой для ядер ¹H 400,13 МГц, для ядер ¹³C 100,62 МГц в стандартных ампулах диаметром 5 мм для растворов веществ в CDCl₃. Химические сдвиги сигналов углеродных и водородных атомов приведены в шкале δ (м.д.) относительно ТМС, величины КССВ (J) приведены в Гц.

Из спектров ЯМР ¹H, ¹³C и DEPT 135 были рассчитаны структурные характеристики фракций олигомеров по методикам, описанным в [185, 186].

Выводы по главе 2

Описаны условия синтеза и постсинтетических обработок цеолитов H-Beta, H-Yh и алюмосиликатов ASM. Для изучения физико-химических характеристик катализаторов использовали рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), низкотемпературную адсорбцию азота, термопрограммированную десорбцию аммиака (ТПД NH₃).

Олигомеризацию олефинов C₅ (пент-1-ена, изоамиленов) осуществляли в непрерывно вращающемся автоклаве. Состав и структуру полученных соединений устанавливали с использованием методов ГЖХ, ВЭЖХ и ЯМР ¹H, ¹³C-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии.

ГЛАВА 3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Физико-химические характеристики катализаторов

3.1.1 Микропористые цеолитные катализаторы

Основные результаты исследования физико-химических характеристик указанных образцов микропористых цеолитов опубликованы в статьях [187, 188].

В Таблице 3.1 приведены физико-химические характеристики исследованных образцов микропористых цеолитных катализаторов.

Таблица 3.1 – Физико-химические характеристики микропористых цеолитов

Образец	СК, %	Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Равновесная адсорбционная емкость, $\text{см}^3/\text{г}$	
				H_2O	C_6H_6
Н-У	96	5	725	0,27	0,30
Н-MOR	98	10	390	0,16	0,18
Н-Beta (18)	97	18	470	0,30	0,30
Н-Beta	98	40	625	0,30	0,30
Н-ZSM-5	98	38	312	0,14	0,19
Н-ZSM-12	97	34	320	0,14	0,18

Здесь и далее СК – степень кристалличности

Согласно данным РФА и значениям адсорбционных емкостей по парам H_2O и C_6H_6 , изученные цеолиты имеют степень кристалличности, близкую к 100%.

Кислотные свойства образцов цеолитов (Таблица 3.2) изучали методом ТПД NH_3 . В спектрах ТПД NH_3 цеолитов наблюдаются два пика: низкотемпературный, имеющий максимум в области 250–300 °С, и высокотемпературный пик с максимумом в интервале 410–480 °С. Это свидетельствует о присутствии в

исследуемых образцах кислотных центров двух типов: «слабых», которые характеризуются низкотемпературным пиком, и «сильных», характеризующихся высокотемпературным пиком. Суммарная концентрация кислотных центров максимальна на цеолите H-Y, при переходе к более высококремнеземным молекулярным ситам, она уменьшается в ряду H-MOR > H-Beta (18) > H-Beta > H-ZSM-12 > H-ZSM-5. Концентрация наиболее важных для каталитических превращений «сильных» кислотных центров изменяется следующим образом: H-Y > H-Beta (18) > H-MOR > H-Beta > H-ZSM-12 > H-ZSM-5.

Таблица 3.2 – Кислотные свойства микропористых цеолитов

Образец	T _{max} , °C		Концентрация кислотных центров, мкмоль NH ₃ ·г ⁻¹		
	I	II	C _I	C _{II}	C _{общ}
H-Y	340	440	963	548	1511
H-MOR	250	440	634	315	949
H-Beta (18)	260	420	530	340	870
H-Beta	290	445	448	242	690
H-ZSM-5	250	450	421	242	663
H-ZSM-12	300	450	409	280	689

C_I, C_{II}, C_{общ} – концентрация «слабых» (количество NH₃, десорбируемое в интервале температур 100–350 °C), «сильных» (количество NH₃, десорбируемое в интервале температур 350–550 °C) кислотных центров и суммарная концентрация, соответственно

3.1.2 Деалюминированные образцы цеолита Beta

Результаты исследования физико-химических свойств данных образцов H-Beta описаны в статье [188].

В Таблице 3.3 приведены физико-химические характеристики исследованных образцов цеолита H-Beta. H-Beta-1 получен обработкой лимонной кислотой исходного H-Beta, H-Beta-2 термopаровой обработкой (ТПО) H-Beta, а H-Beta-3 – образец после ТПО и кислотной обработки.

Таблица 3.3 – Физико-химические характеристики цеолита H-Beta и его dealюминированных образцов

Образец	СК, %	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г
H-Beta	98	40	625	0,23	0,06
H-Beta-1	98	45	595	0,21	0,09
H-Beta-2	98	40	577	0,20	0,10
H-Beta-3	98	57	619	0,20	0,17

По данным РФА относительная степень кристалличности исходного цеолита H-Beta равна 98%. При последующих обработках она практически не изменяется и для образцов H-Beta-1, H-Beta-2, H-Beta-3 степень кристалличности близка к 98% (Рисунок 3.1).

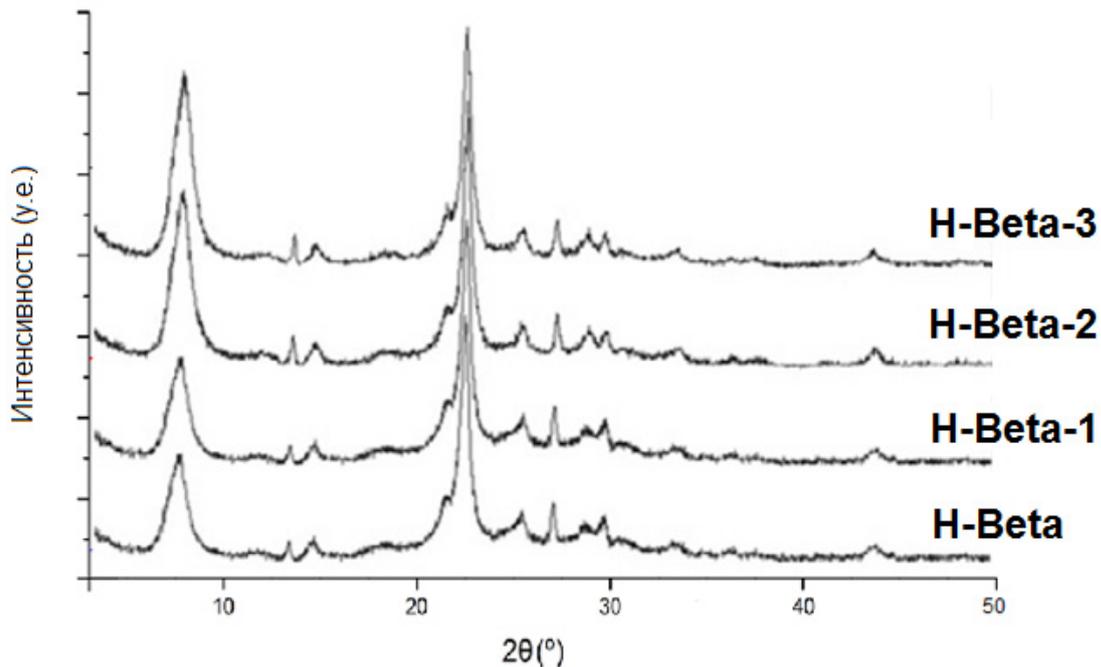


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы образцов Beta

Известно [189], что в алюмосиликатах атомы алюминия, внедренные в силикатную решетку, характеризуются в спектрах ВМУ ЯМР ²⁷Al сигналом в области от 50 до 60 м.д. Атомы алюминия, не входящие в кристаллическую

решетку, могут формировать внеструктурные микрофазы Al_2O_3 , характеризующиеся сигналом в области от 0 до 10 м.д.

В ЯМР ^{27}Al -спектре цеолита H-Beta (Рисунок 3.2) присутствует только один сигнал в области от 50 до 60 м.д., что подтверждает высокую степень кристалличности образца и указывает на отсутствие внеклеточного алюминия. Постобработки образца H-Beta приводят к выходу небольшого количества алюминия из кристаллической решетки цеолита, о чем свидетельствует появление в спектрах образцов H-Beta-1, H-Beta-2, H-Beta-3 небольшого по интенсивности сигнала в интервале 0 до 10 м.д.

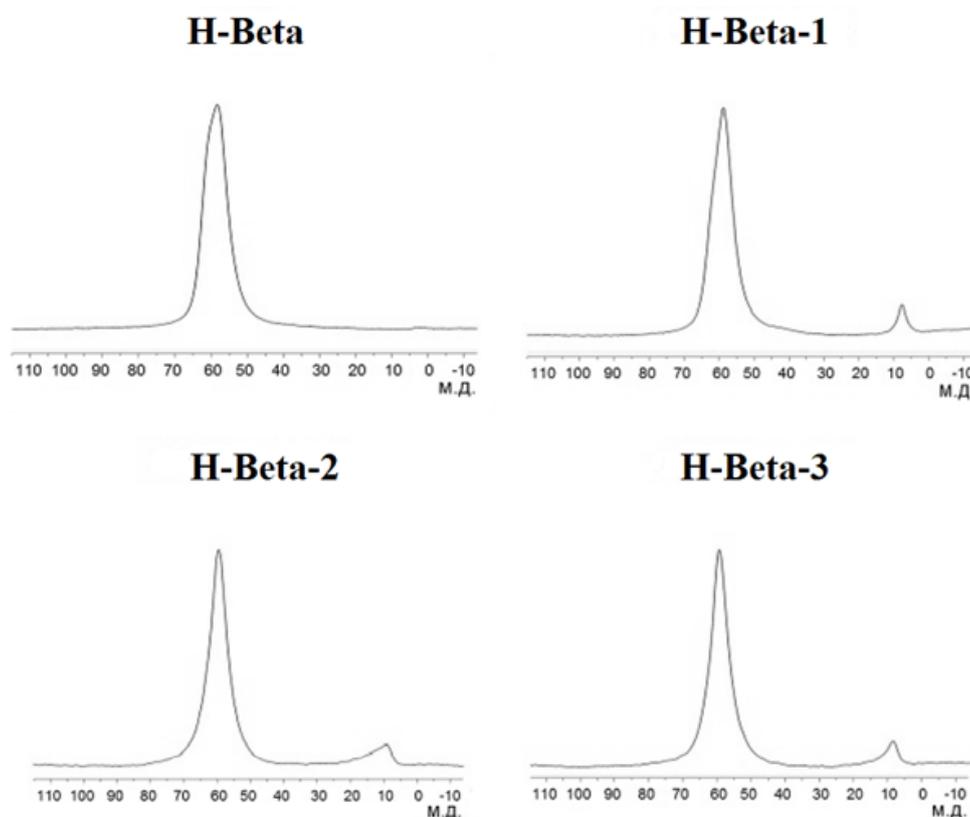


Рисунок 3.2 – Спектры ВМУ ЯМР ^{27}Al образцов цеолита Beta

Происходящее при постсинтетических обработках деалюминирование приводит к закономерному увеличению мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в образцах H-Beta-1 и H-Beta-3 (Таблица 3.3). В образце H-Beta-2 по данным элементного анализа содержание алюминия не изменяется, поскольку извлекаемый в ходе ТПО алюминий остается в каналах цеолитного каркаса.

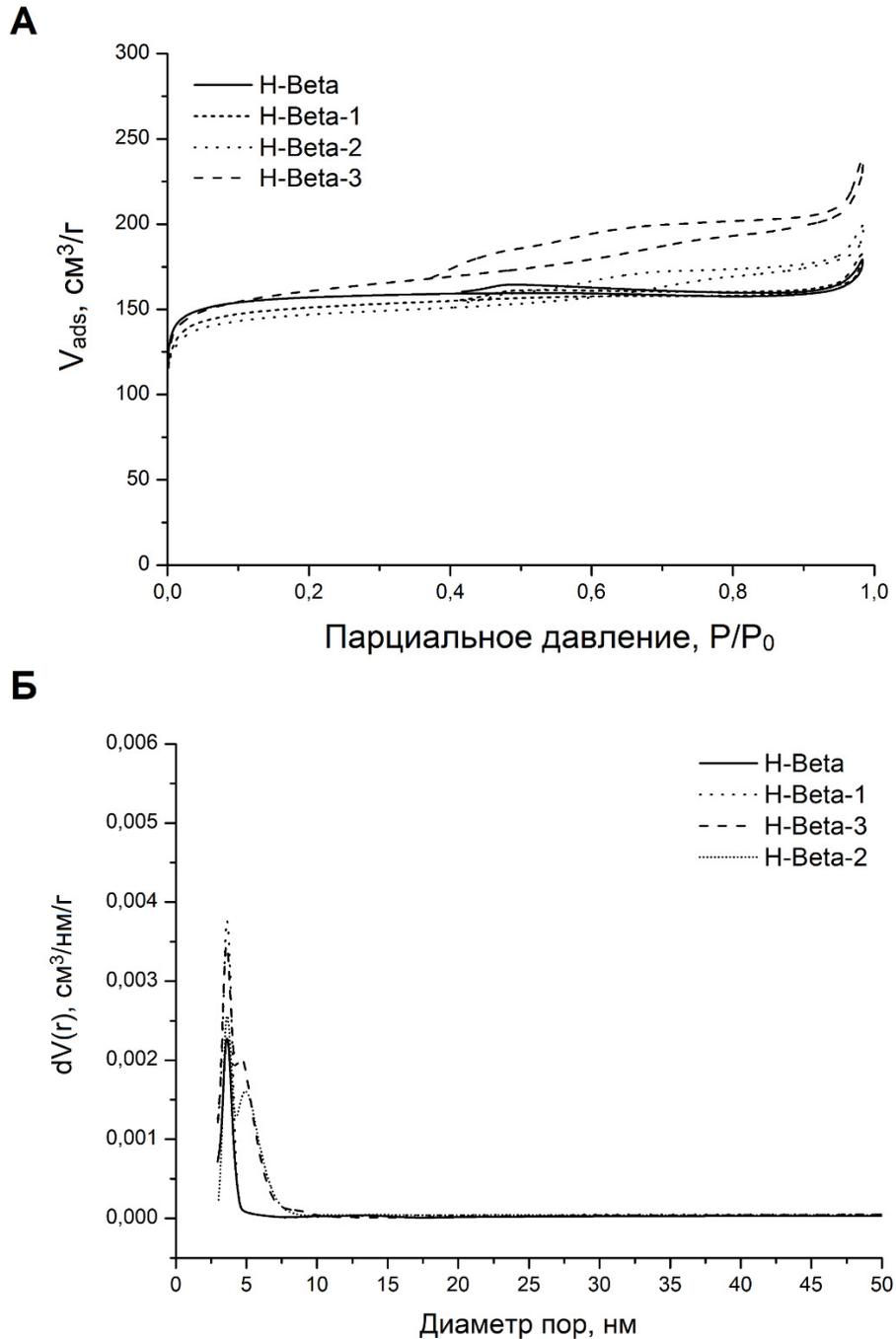


Рисунок 3.3 – А: Изотермы адсорбции-десорбции N_2 образцов цеолита H-Beta;
 Б: ВДН распределение пор по размеру

Изучение пористой структуры образцов (Рисунок 3.3) показывает, что исходный цеолит H-Beta характеризуется объемом микропор $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$ и удельной поверхностью по БЭТ $625 \text{ m}^2/\text{g}$. Наличие мезопор в образце H-Beta (объем $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$) объясняется, по-видимому, наличием межкристаллической мезопористости. После кислотной обработки (образец H-Beta-1) объем микропор

уменьшается до 0,21 см³/г за счет их частичного разрушения, и на 50% увеличивается объем мезопор. Аналогичный процесс наблюдается при ТПО (образец H-Beta-2). Объем образующихся при этом мезопор несколько выше, чем при кислотной обработке. Максимальный объем мезопор, равный 0,17 см³/г, формируется при комбинированной обработке (образец H-Beta-3). При этом, как уже отмечалось, кристаллическая решетка цеолита не разрушается.

Таблица 3.4 – Кислотные свойства микропористых цеолитов

Образец	T _{max} , °C		Концентрация кислотных центров, мкмоль NH ₃ ·г ⁻¹		
	I	II	C _I	C _{II}	C _{общ}
H-Beta	290	445	448	242	690
H-Beta-1	300	450	410	198	608
H-Beta-2	280	440	220	55	275
H-Beta-3	255	450	204	145	349

C_I, C_{II}, C_{общ} – концентрация «слабых» (количество NH₃, десорбируемое в интервале температур 100–350 °C), «сильных» (количество NH₃, десорбируемое в интервале температур 350–550 °C) кислотных центров и суммарная концентрация, соответственно

В спектрах ТПД NH₃ цеолитов наблюдаются два пика (Таблица 3.4): низкотемпературный с максимумом в области 100-350 °C, и высокотемпературный пик с максимумом в интервале выше 350 °C. Это свидетельствует о присутствии в исследуемых образцах кислотных центров двух типов: «слабых», которые характеризуются низкотемпературным пиком, и «сильных», характеризующихся высокотемпературным пиком. По данным ТПД аммиака исходный образец H-Beta характеризуется максимальным количеством «слабых» и «сильных» кислотных центров. Кислотная обработка образца H-Beta сопровождается небольшим уменьшением концентрации «слабых» и «сильных» кислотных центров (H-Beta-1), так как происходит удаление атомов алюминия из решетки цеолита с одновременным разрушением кислотных центров. После ТПО (образец H-Beta-2) концентрация «слабых» кислотных центров уменьшается в 2 раза, а «сильных» – почти в 5 раз. Такое резкое уменьшение нельзя объяснить только удалением большего, чем при кислотной обработке, количества атомов алюминия из решетки

цеолита. По-видимому, образующиеся при термопаровой обработке оксидные кластеры алюминия блокируют остающиеся кислотные центры. Сделанное предположение подтверждается тем, что при последующей кислотной обработке (образец H-Beta-3) концентрация «сильных» кислотных центров возрастает почти в 3 раза. По уменьшению концентрации доступных кислотных центров образцы можно расположить в ряд: H-Beta > H-Beta-1 > H-Beta-3 > H-Beta-2.

3.1.3 Гранулированные образцы Y с иерархической пористой структурой

Результаты исследования физико-химических свойств образцов гранулированного Y опубликованы в статье [190].

В Таблице 3.5 приведены физико-химические характеристики исследованных образцов цеолита Y, среди которых H-Y – микропористый порошок, Na-Yh, HNa-Yh, H-Yh – гранулированные образцы со степенью обмена ионов Na^+ на H^+ = 0, 0,75, 0,95, соответственно, и деалюминированные образцы H-USYh, H-USYh a.t.

Таблица 3.5 – Физико-химические характеристики образцов цеолита Y

Образец	α_{Na}	СК	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^*$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{макро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общий}}, \text{ см}^3/\text{г}$
H-Y	0,97	96	5,0	6,2	699	0,30	0,03	-	0,33
Na-Yh	-	97	5,7	5,8	627	0,27	0,06	0,19	0,52
HNa-Yh	0,75	96	5,7	6,2	564	0,27	0,07	0,19	0,53
H-Yh	0,95	93	5,7	7,3	639	0,23	0,10	0,20	0,53
H-USYh	0,95	90	5,7	10,5	536	0,19	0,14	0,18	0,51
H-USYh a.t.	0,97	97	11,9	13,7	638	0,20	0,18	0,20	0,58

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, рассчитанное по результатам химического анализа, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^*$ – мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, рассчитанное по параметру элементарной ячейки (a_0)

По данным РФА (Рисунок 3.4, Таблица 3.5) установлено, что как микропористый, так и иерархический образцы цеолита Y в Na-форме обладают высокой степенью кристалличности (СК): 100% для цеолита Na-Y (в таблице не приводится) и 97% для Na-Yh.

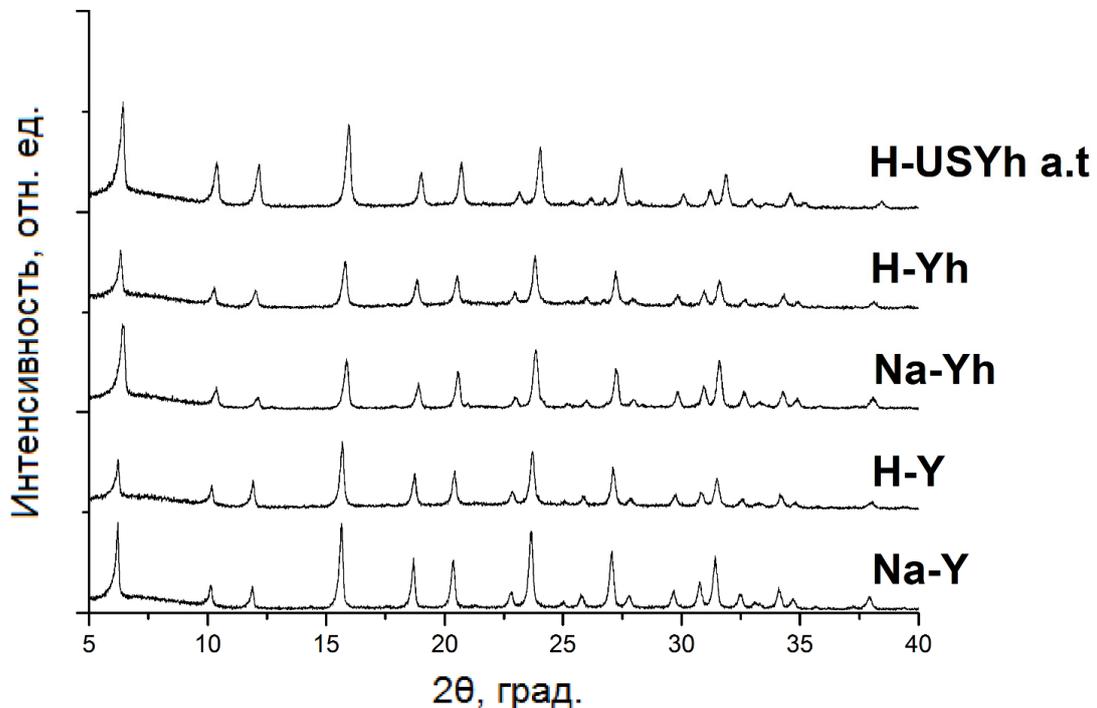


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы образцов цеолита Yh

Процесс декатионирования приводит к небольшому снижению кристалличности: СК образца H-Y – 96%, H-Yh – 93%. После деалюминирования образца H-Yh методом ТПО наблюдалось дальнейшее уменьшение СК – до 90% (Таблица 3.5). Последующая кислотная обработка ультрастабилизированного цеолита H-USYh позволяет повысить СК до 97%.

Деалюминирование образцов должно приводить к увеличению мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Действительно, величина $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, рассчитанная по параметру элементарной ячейки a_0 , возрастает для образцов H-USYh и H-USYh a.t. В тоже время, соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученное в результате элементного анализа, для образца H-USYh, полученного с помощью ТПО, остается неизменным (5,7). Это связано с тем, что выходящий при ТПО из каркаса цеолита алюминий переходит во внеклеточное состояние [191], поэтому наблюдаемая

по элементному анализу степень деалюминирования меньше действительных значений. Более точными являются значения, полученные по данным РФА, поскольку изменение параметра кристаллической решетки чувствительно только к изменению отношения каркасных атомов в решетке цеолита. После обработки образца H-USYh раствором лимонной кислоты (H-USYh a.t.) соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ по данным химического анализа увеличивается до 13,1, а по параметру элементарной ячейки до 13,7. Это свидетельствует, что раствор кислоты позволил очистить поверхность образца H-USYh a.t. от внекаркасных отложений алюминия и согласуется с наблюдаемым ранее ростом степени кристалличности для данного образца.

Исходя из значений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3^*$, деалюминирование происходит не только в ходе ТПО и при обработке кислотой, но и при декатинировании образцов в Na-форме. Так, для образца H-Yh молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ возрастает в 1,3 раза по сравнению с исходным образцом Na-Yh.

Удельная поверхность цеолита H-Yh по данным низкотемпературной адсорбции азота составляет $639 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор $0,23 \text{ см}^3/\text{г}$, мезопор – $0,10 \text{ см}^3/\text{г}$, макропор – $0,20 \text{ см}^3/\text{г}$ (Таблица 3.5, Рисунок 3.5). После ТПО объем микро- и макропор снижается, объем мезопор возрастает. Известно, что в результате термодаровой обработки в решетке цеолита происходит гидролиз алюминия, который затем может откладываться как в микропорах, так и на внешней поверхности. Некоторые подвижные частицы кремния могут мигрировать и встраиваться в образовавшиеся силанольные гнезда, в результате чего образуются пустоты большего размера, представляющие собой внутрикристаллическую мезопористость [152, 192]. После ТПО рекомендуется очистить поверхность от внекаркасных отложений кислотой, что позволяет улучшить характеристики пористости образца и обеспечить хороший доступ к активным центрам [193]. Действительно, обработка образца H-USYh раствором лимонной кислоты позволяет увеличить объем мезопор образца H-USYh a.t. на 29%.

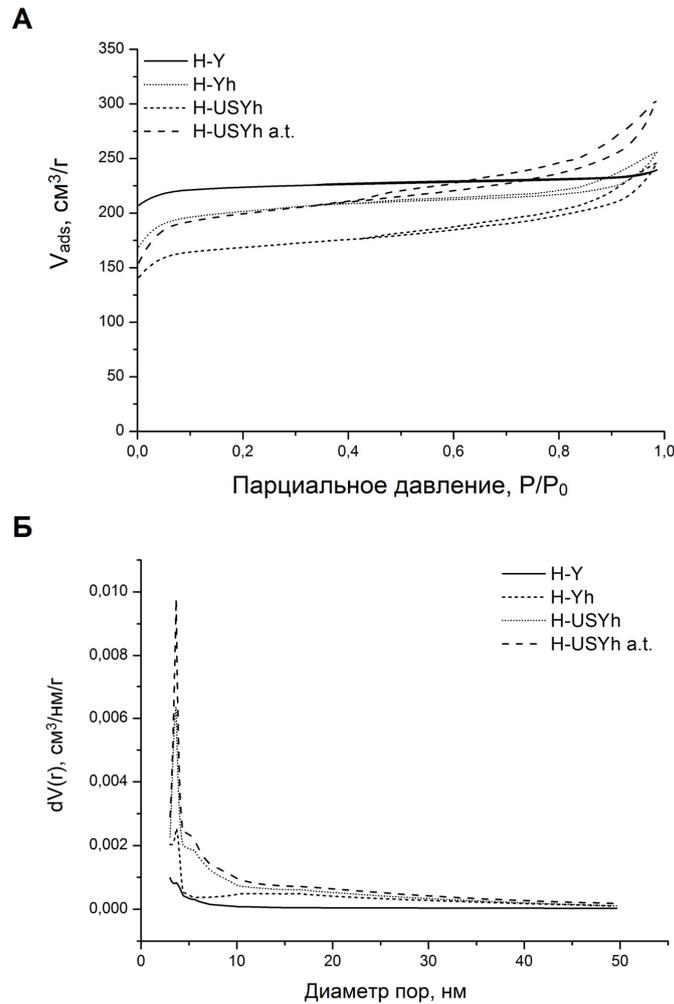


Рисунок 3.5 –А: Изотермы адсорбции-десорбции N_2 образцов цеолита Н-У;
 Б: ВПН распределение пор по размеру

Влияние обработок на морфологию и размер кристаллов изучали методом СЭМ. Кристаллы порошкообразного цеолита Н-У имеют кубическую форму, их средний размер составляет около 1 мкм (Рисунок 3.6, А). В образце цеолита Н-Уh видны (Рисунок 3.6, Б) агломераты кристаллов и их сrostки различной формы. Средний размер кристаллов составляет 1 мкм, присутствуют как более крупные кристаллы размером до 1 мкм, так и нанокристаллы размером от 15 до 100 нм.

ТПО приводит к сглаживанию граней кристаллов цеолита (Рисунок 3.6, В), кроме того, на внешней поверхности кристаллов появляются поры диаметром 5–20 нм. После комбинированной обработки (ТПО, затем кислота) грани кристаллов становятся еще более «размытыми», наблюдается заметное увеличение количества мезопор на гранях кристаллов (Рисунок 3.6, Г).

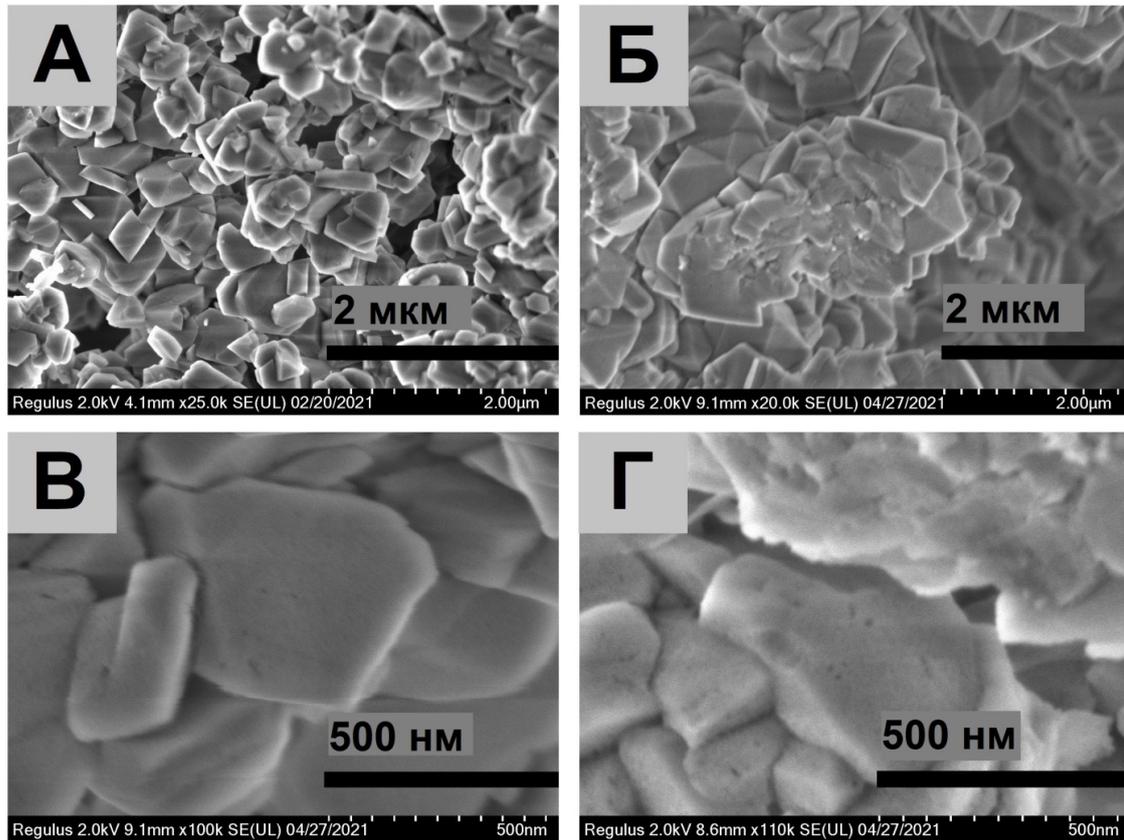


Рисунок 3.6 – Снимки SEM. 2 мкм:

А – H-Y, Б – H-Yh; 0,5 мкм: В – H-USYh, Г – H-USYh a.t.

На графиках ТПД NH_3 цеолитов наблюдаются два пика: низкотемпературный с максимумом в области 100–350 °С, и высокотемпературный пик с максимумом в интервале выше 350 °С. Это свидетельствует о присутствии в исследуемых образцах кислотных центров двух типов: «слабых», которые характеризуются низкотемпературным пиком, и «сильных», характеризующихся высокотемпературным пиком. По данным ТПД аммиака (Таблица 3.6) иерархический цеолит H-Yh обладает меньшим количеством кислотных центров, чем микропористый H-Y. После декатионирования наблюдался рост сильных кислотных центров: 434 мкмоль/г у образца H-Yh со степенью обмена Na^+ на H^+ 0,95, 401 мкмоль/г у образца HNa-Yh со степенью обмена Na^+ на H^+ 0,75. При этом общая концентрация кислотных центров у глубокодекатированного H-Yh ниже, чем у HNa-Yh, что связано с частичным деалюминированием цеолита Y на стадиях прокаливания после ионного обмена. Поскольку в цеолитах количество кислотных центров связано с

содержанием алюминия в кристаллической структуре, то деалюминирование закономерно приводит к уменьшению концентрации кислотных центров. Термопаровая обработка приводит к сильному снижению суммарного количества кислотных центров – почти вдвое, а «сильных» кислотных центров – в 2,2 раза. Дальнейшее деалюминирование лимонной кислотой незначительно влияет на количество кислотных центров.

Таблица 3.6 – Кислотные свойства образцов цеолитов по ТПД аммиака

Образец	T _{max} , °C		Концентрация кислотных центров, мкмольNH ₃ ·г ⁻¹		
	I	II	C _I	C _{II}	C _{общ}
H-Y	250	440	793	548	1341
HNa-Yh	260	400	733	401	1134
H-Yh	300	445	655	434	1089
H-USYh	280	390	396	195	591
H-USYh a.t.	300	400	355	176	531

C_I, C_{II}, C_{общ} – концентрация «слабых» (количество NH₃, десорбируемое в интервале температур 100–350 °C), «сильных» (количество NH₃, десорбируемое в интервале температур 350–550 °C) кислотных центров и суммарная концентрация, соответственно

3.1.4 Физико-химические характеристики образцов цеолитов Yh, модифицированных никелем

В Таблице 3.7 приведены физико-химические характеристики исследованных образцов цеолита Yh, модифицированных никелем.

После модифицирования образца Na-Yh солью никеля с помощью ионного обмена (8NiNa-Yh) и пропитки (2Ni/Na-Yh и 8Ni/Na-Yh) на дифрактограммах (Рисунок 3.7) почти не наблюдалось изменение интенсивности пиков цеолита. На рентгеновской дифрактограмме образца 8Ni/Na-Yh в области 35–45° присутствуют пики, соответствующие фазе крупных частиц оксида никеля. На дифрактограмме цеолита Y с тем же содержанием никеля, но полученного ионным обменом (8NiNa-Yh), пики оксида никеля не наблюдались.

Таблица 3.7 – Физико-химические характеристики образцов цеолита Yh, модифицированных никелем

Образец	Кол-во Me, % мас.	α_{Na}	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	S _{БЭГ} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{макро} , см ³ /г	V _{общий} , см ³ /г
Na-Yh	-	0	5,7	627	0,30	0,06	0,19	0,52
H-Yh	-	0,95	5,7	639	0,23	0,10	0,20	0,53
2Ni/Na-Yh	2,4	0	5,7	586	0,27	0,05	0,20	0,52
8Ni/Na-Yh	7,8	0	5,7	561	0,25	0,05	0,19	0,49
8NiNa-Yh	7,5	0,79	5,7	523	0,23	0,05	0,19	0,47

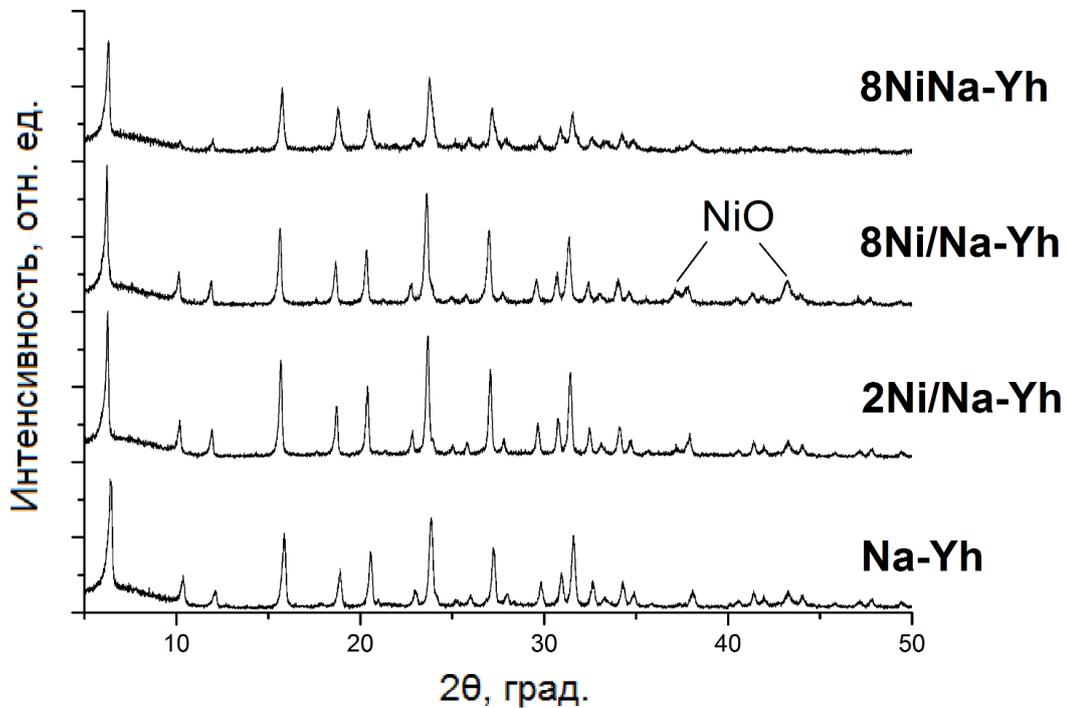


Рисунок 3.7 – Спектры рентгеновской дифракции образцов NiO, Na-Yh и Ni-содержащих образцов Na-Yh

Удельная поверхность цеолита Na-Yh после введения никеля уменьшается, особенно после введения 8% металла и на образце в катионообменной форме 8NiNa-Yh. Аналогично уменьшается объем микропор, в то время как объемы мезо- и макропор практически не меняются.

На снимке СЕМ образца 8Ni/Na-Yh (Рисунок 3.8, А) можно увидеть большое количество частиц NiO с диаметром 10-50 нм, в отличие от цеолита 8NiNa-Yh (Рисунок 3.8, Б), на поверхности которого частицы оксида никеля не наблюдались.

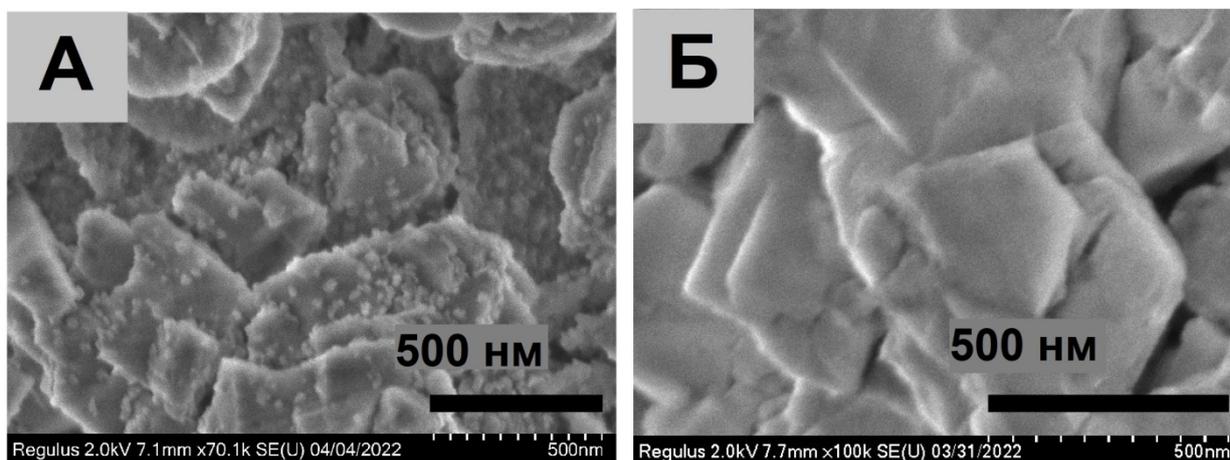


Рисунок 3.8 – Снимки SEM: А – 8Ni/Na-Yh, Б – 8NiNa-Yh

Методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Рисунок 3.9, Таблица 3.8) оценивали количество кислотных центров разной природы: бренстедовских кислотных центров (БКЦ) и льюисовских кислотных центров (ЛКЦ).

В спектре цеолита Na-Yh (Рисунок 3.9) присутствует полоса поглощения при 1443 см^{-1} , относящаяся, вероятно, к пиридину, который образовал слабую донорно-акцепторную связь с металлом. Присутствующая в спектре полоса поглощения при 1489 см^{-1} в спектрах адсорбированного пиридина неспецифична и появляется в результате взаимодействия пиридина с кислотными центрами Люиса и Бренстеда [183]. В ИК-спектре цеолита H-Yh наблюдается полоса поглощения с частотой $1543\text{-}1545\text{ см}^{-1}$, соответствующая протонированному пиридину и характеризующая БКЦ, и полоса при 1454 см^{-1} , соответствующая пиридину, образовавшему связь с металлом (характеризует «истинные» ЛКЦ [194]). В спектре образца 8NiNaYh присутствуют полоса поглощения в области 1454 см^{-1} , относящаяся к ЛКЦ, и плечо полосы при 1442 см^{-1} , как и в спектре Na-Yh. ИК-спектры образцов 2Ni/NaYh и 8Ni/Na-Yh в интервале $1560\text{-}1425\text{ см}^{-1}$

представлены, в основном, тремя полосами поглощения при 1442 см^{-1} (характеризует слабые ЛКЦ), 1454 см^{-1} (ЛКЦ) и 1543 см^{-1} (БКЦ) незначительной интенсивности.

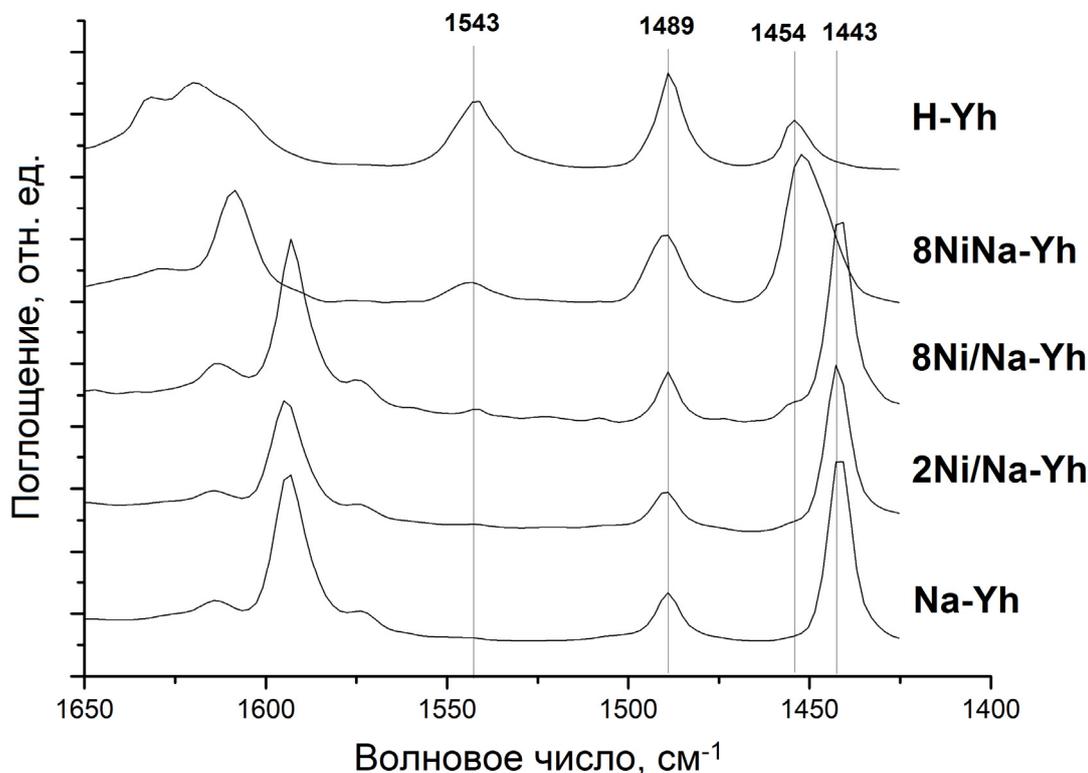


Рисунок 3.9 – ИК-спектры пиридина, адсорбированного на образцах Yh при 150 °C

Таким образом, в трех из изученных образцов - Na-Yh, 2Ni/Na-Yh и 8Ni/Na-Yh присутствуют, в основном, слабые ЛКЦ, которые возникли при образовании донорно-акцепторной связи пиридина с металлом. В образце 8Ni/Na-Yh присутствует небольшое количество БКЦ. Заметное количество БКЦ содержится в полученном ионным обменом образце 8NiNaYh и, особенно, в H-Yh. ЛКЦ, обнаруженные в указанных образцах, можно отнести к сильным.

Концентрация Бренстедовских кислотных центров (Таблица 3.8) уменьшается в ряду: H-Yh > 8NiNaYh > 8Ni/Na-Yh; концентрация ЛКЦ – в ряду: 8NiNaYh > 8Ni/Na-Yh > Na-Y > 2Ni/Na-Yh > H-Yh.

Таблица 3.8 – Кислотные свойства образцов цеолита Yh по ИК-спектроскопии адсорбции/десорбции пиридина

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль пиридина·г ⁻¹					
	БКЦ			ЛКЦ		
	150 °С	250 °С	350 °С	150 °С	250 °С	350 °С
Na-Yh	0	0	0	601	22	9
2Ni/Na-Yh	0	0	0	569	21	8
8Ni/Na-Yh	13	7	0	667	56	5
8NiNa-Yh	106	63	19	712	423	151
H-Yh	513	388	275	169	120	102

БКЦ – бренстедовские кислотные центры; ЛКЦ – льюисовские кислотные центры

3.1.5 Аморфные мезопористые алюмосиликаты

Физико-химические характеристики мезопористых аморфных алюмосиликатов ASM подробно изучены и описаны в [175–177, 195]. В Таблице 3.9 приведены физико-химические характеристики исследованных образцов алюмосиликатов ASM с разным молярным соотношением Si/Al.

Полученные данные низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (Таблица 3.9, Рисунок 3.10) свидетельствуют, что полученные алюмосиликаты ASM – это мезопористые материалы со средним объемом мезопор ~ 0,72 см³/г. Объем микропор образцов ASM незначителен.

С увеличением молярного отношения SiO₂/Al₂O₃ с 20 до 80 возрастает удельная поверхность от 632 до 713 м²/г и объем мезопор от 0,67 до 0,78 см³/г. Результаты измерения размера пор по методу ВДН показали (Рисунок 3.10, Б) узкое распределение для всех трех образцов ASM в интервале 2-5 нм (Таблица 3.9).

Кислотные свойства образцов цеолитов изучали методом ТПД NH₃. В спектрах ТПД NH₃ алюмосиликатов наблюдаются два пика: низкотемпературный, имеющий максимум в области 250–300 °С, и высокотемпературный пик с максимумом в интервале 410–480 °С.

Таблица 3.9 – Физико-химические характеристики алюмосиликатов ASM

Образец	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	S _{уд} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	Концентрация кислотных центров, мкмоль NH ₃ ·г ⁻¹		
					C _I	C _{II}	C _{общ}
ASM-20	20	632	0,05	0,67	280	135	415
ASM-40	40	640	0,05	0,70	271	127	398
ASM-80	80	713	0,06	0,78	129	62	191

СК – степень кристалличности; C_I, C_{II}, C_{общ} – концентрация «слабых» (I), «сильных» (II) кислотных центров и суммарная концентрация

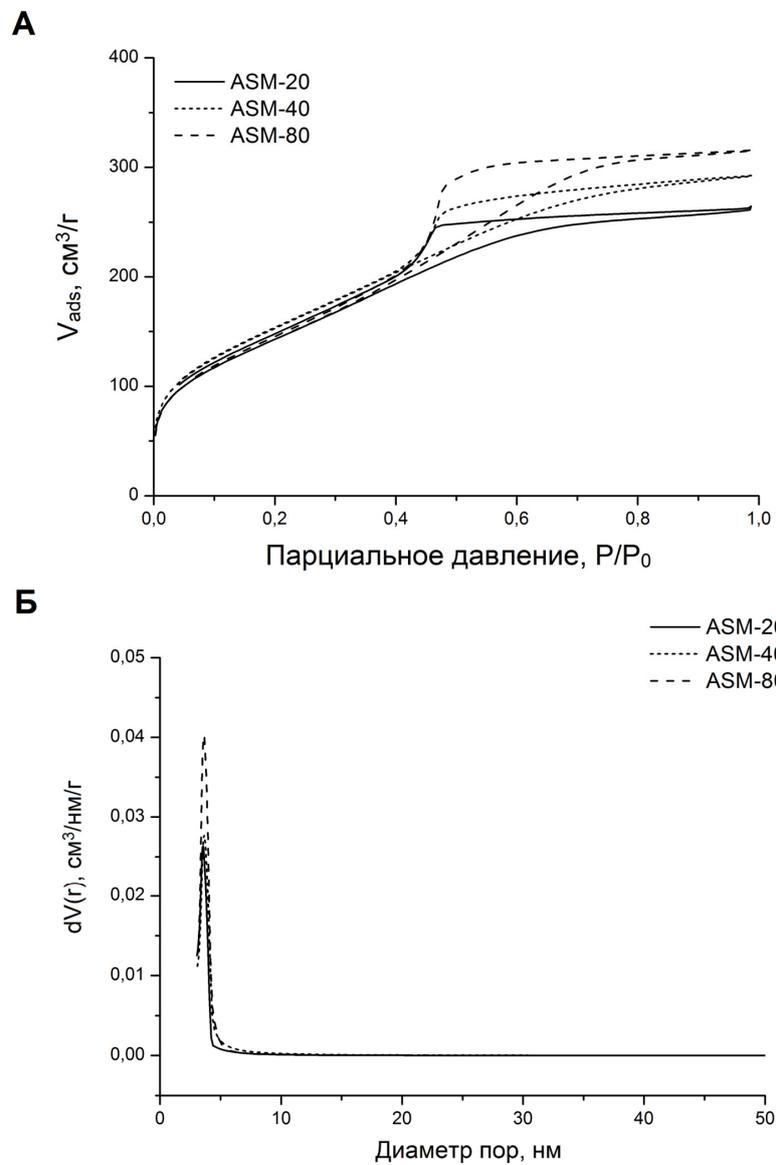


Рисунок 3.10 – А: Изотермы адсорбции-десорбции N₂ образцов алюмосиликатов ASM; Б: ВЖН распределение пор по размеру

Это свидетельствует о присутствии в исследуемых образцах кислотных центров двух типов: «слабых», которые характеризуются низкотемпературным пиком, и «сильных», характеризующихся высокотемпературным пиком.

По данным ТПД аммиака в ряду алюмосиликатов образец ASM с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ обладает наибольшим количеством кислотных центров. С увеличением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 80 концентрация как «слабых», так и «сильных» кислотных центров уменьшается приблизительно в два раза. При увеличении мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 20 до 40 концентрация кислотных центров уменьшается незначительно. Это связано с тем, что при синтезе алюмосиликатов ASM алюминий встраивается в кремнекислородную структуру наиболее полно при мольном отношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равном 40. Введение большего количества атомов алюминия имеет ограничения, поэтому в образце ASM-20 часть алюминия оказывается во внекристаллическом состоянии [176] и не участвует в образовании сильных кислотных центров.

Исследование поверхности аморфных алюмосиликатов ASM методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Рисунок 3.11, Таблица 3.10) показало, что ASM содержит преимущественно льюисовские кислотные центры – полоса поглощения 1454 см^{-1} , и некоторое количество брэнстедовских кислотных центров – полоса поглощения 1543 см^{-1} . С увеличением мольного соотношения Si/Al от 20 до 80 концентрация БКЦ и ЛКЦ уменьшается.

Таблица 3.10 – Кислотные свойства алюмосиликатов ASM по ИК-спектроскопии адсорбции/десорбции пиридина

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль пиридина·г ⁻¹					
	БКЦ			ЛКЦ		
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
ASM-20	56	35	21	129	96	64
ASM-40	55	30	15	113	81	48
ASM-80	29	12	6	78	43	29

БКЦ – брэнстедовские кислотные центры; ЛКЦ – льюисовские кислотные центры

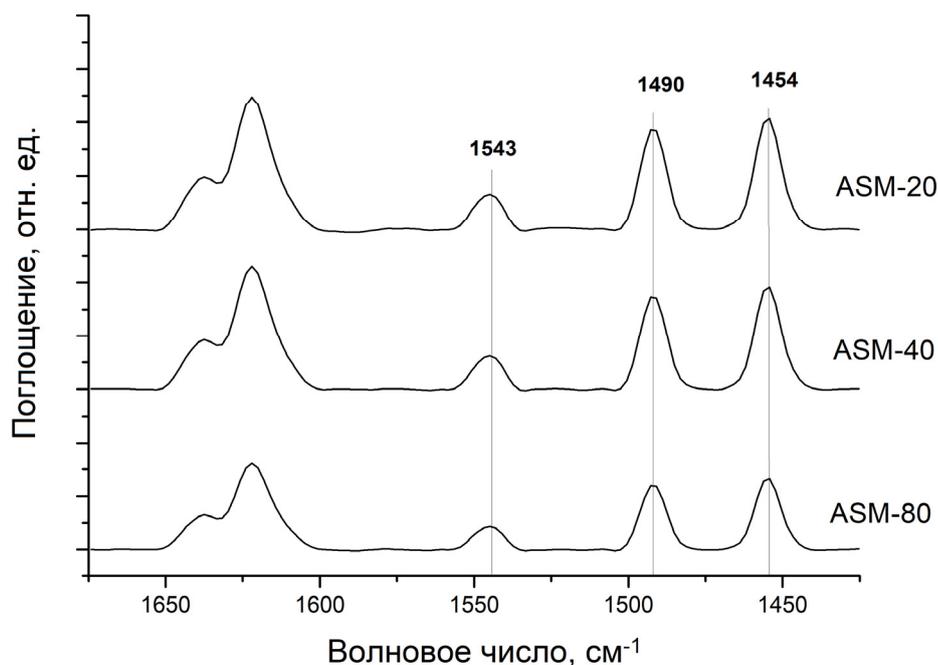


Рисунок 3.11 – ИК-спектры адсорбированного пиридина на алюмосиликатах ASM при 150 °С

3.2 Олигомеризация пент-1-ена

Исходя из состава продуктов, образующихся из пент-1-ена на цеолитных катализаторах, его превращения могут быть представлены следующей схемой (Схема 3.1).

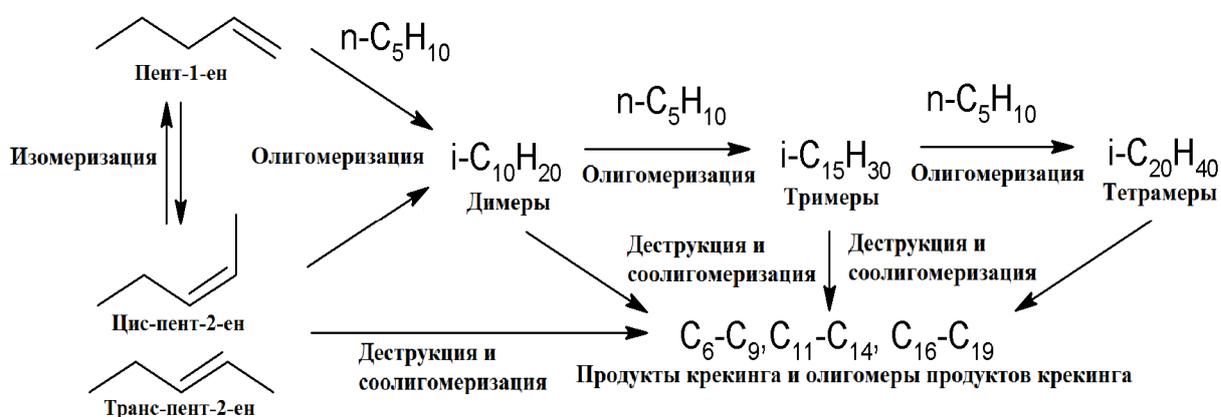


Схема 3.1 – Превращения пент-1-ена на цеолитных катализаторах [186]

В изученных нами условиях пент-1-ен легко изомеризуется на цеолитах в *цис*- и *транс*-пент-2-ен, скелетные изомеры присутствуют в очень незначительных количествах (менее 1,0%). Олигомеры представлены, в основном, ди- ($C_{10}H_{20}$), три- ($C_{15}H_{30}$) и тетрамерами ($C_{20}H_{40}$) пентенов. Образовавшиеся олигомеры, как и исходные пентены, при температуре ≥ 150 °C могут подвергаться деструкции с образованием «легких» углеводородов, которые далее олигомеризуются с образованием соединений C_6 – C_9 , C_{11} – C_{14} , C_{16} – C_{19} (олигомеры продуктов крекинга, ОПК).

На Рисунке 3.12 представлена типичная хроматограмма продуктов олигомеризации пент-1-ена, полученных на цеолитных катализаторах.

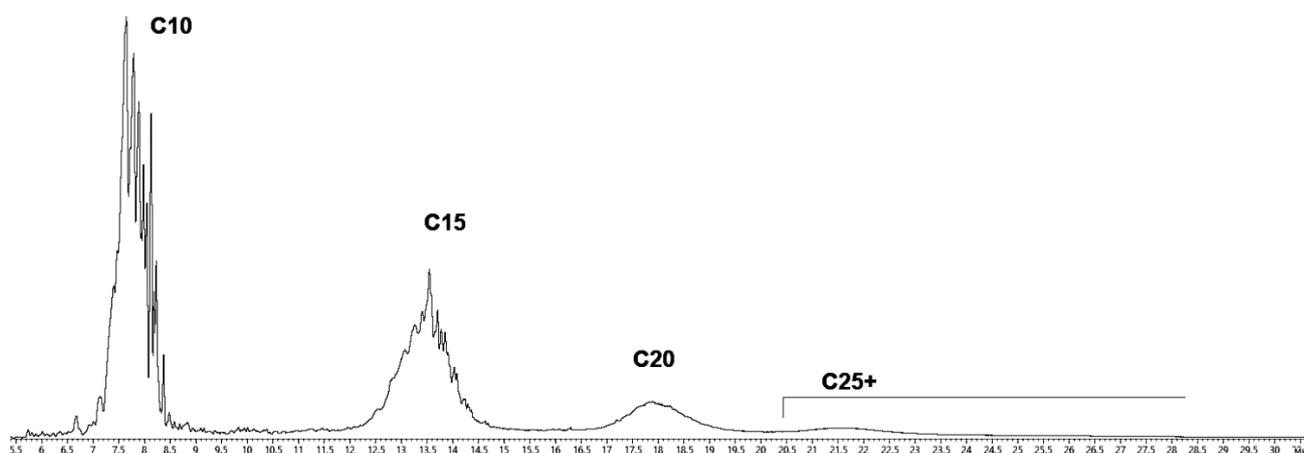


Рисунок 3.12 – Хроматограмма продуктов олигомеризации пент-1-ена

3.2.1 Микропористые цеолитные катализаторы в олигомеризации пент-1-ена

Основные результаты исследования каталитических свойств микропористых цеолитов в олигомеризации пент-1-ена опубликованы в статье [186]. Результаты исследования каталитических свойств цеолитов различного структурного типа в олигомеризации пент-1-ена показаны на Рисунке 3.13.

В указанных условиях (150 °C, 10 мас.% катализатора, 5 ч) конверсия пент-1-ена была практически полной на цеолитах H-Y, H-Beta (18). Высокие значения конверсии мономера наблюдали на цеолитах H-Beta (91%) и H-MOR (89%). В присутствии цеолитов, H-ZSM-12 и H-ZSM-5 конверсия пент-1-ена значительно ниже: 49, 36 и 33 %, соответственно.

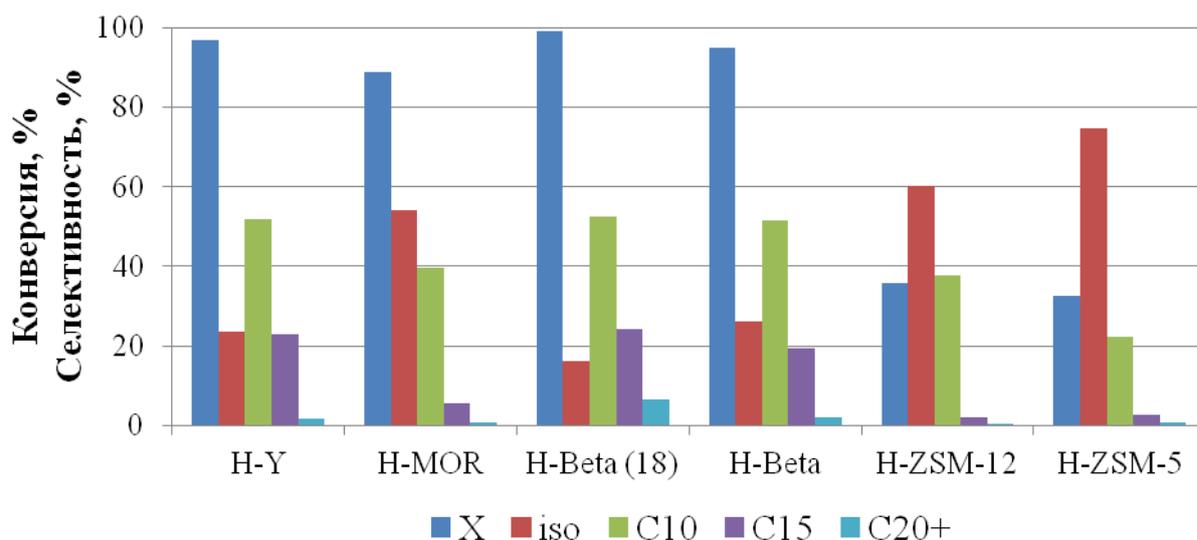


Рисунок 3.13 – Влияние структурного типа цеолитов на конверсию пент-1-ена (X) и состав продуктов реакции. Условия реакции: 150 °С, 10 мас.% катализатора, 5 ч

В Таблице 3.11 приведены значения выхода олигомеров и соотношения олигомеры: изомеры, которые позволяют оценить активность изученных цеолитных катализаторов в олигомеризации пентенов.

Наиболее высокий выход олигомеров достигнут в присутствии цеолита H-Beta (18), при этом содержание олигомеров в реакционной массе в 5,1 раза превышает содержание изомеров пентена.

Таблица 3.11 – Выход олигомеров, соотношение димеры/олигомеры $n \geq 3$ и олигомеры/изомеры, полученные на цеолитах различных структурных типов

Показатель	Катализатор					
	H-Y	H-MOR	H-Beta (18)	H-Beta	H-ZSM-12	H-ZSM-5
Выход олигомеров, мас. %	74,0	40,6	81,3	68,8	14,4	8,4
Олигомеры/изомеры	3,2	0,8	5,1	2,6	0,7	0,3
Димеры/олигомеры $n \geq 3$	2,1	6,1	1,7	2,4	18,8	8,1

Условия реакции: 150 °С, 10 мас.% катализатора, 5 ч

На цеолите H-Y выход олигомеров также высокий (73,6%), но, поскольку в продуктах присутствует больше изомеров пентенов, то соотношение олигомеры: изомеры ниже, чем на цеолите H-Beta(18) и равно 3,2. Цеолиты H-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) и H-MOR характеризуются невысоким выходом олигомеров (41%), количество последних примерно равно количеству изомеров пентенов. Самые низкие выходы олигомеров получали в присутствии цеолитов H-ZSM-12 (14,4%) и H-ZSM-5 (8,4%). В продуктах реакции, полученных на указанных катализаторах, преобладают изомеры пентенов, поэтому соотношение олигомеры: изомеры ниже единицы (от минимального значения 0,3 для цеолита H-ZSM-5 до 0,7 для цеолита H-ZSM-12).

На всех цеолитных катализаторах получали фракцию олигомеров, в которой преобладают димеры пентенов, о чем свидетельствует соотношение димеры/олигомеры $n \geq 3$ (Таблица 3.11). Наиболее селективно димеры образуются на цеолите H-ZSM-12 ($D=18,8$). Меньше всего димеров содержится в составе олигомеров, полученных на цеолитах H-Y (димеры/олигомеры $n \geq 3=2,1$) и H-Beta (18) (1,7). Содержание тримеров в олигомерной фракции, полученной на этих катализаторах, максимально и составляет 29% (H-Beta(18)) и 30% (H-Y), в то время как на других цеолитах содержание тримеров значительно ниже – 5–12 %.

Важным фактором, влияющим на каталитические свойства цеолитов в олигомеризации, является их кислотность, так как все наблюдаемые реакции (изомеризация, олигомеризация, крекинг) протекают с участием брэнстедовских кислотных центров. В то же время все изученные цеолитные катализаторы имеют микропористую структуру, поэтому очевидно, что их активность и селективность в превращениях пент-1-ена зависят от структурных особенностей кристаллической решетки: расположения каналов и полостей, их формы, размеров. Соотношение между скоростями выше перечисленных реакций будет определяться влиянием обоих указанных факторов. Можно предположить, что высокая активность в олигомеризации пент-1-ена цеолитов H-Beta-18 и H-Y обеспечивается сочетанием высокой концентрации кислотных центров и их доступности, создаваемой 3-мерной системой широких каналов/полостей этих катализаторов.

Влияние концентрации кислотных центров на каталитические свойства (Рисунок 3.14) отчетливо видно на примере олигомеризации пент-1-ена в присутствии двух образцов цеолита H-Beta с различным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (18 и 40). Хотя при 150 °С конверсия мономера на обоих образцах близка (99% и 91%), выход олигомеров на цеолите H-Beta-40, обладающем меньшей концентрацией кислотных центров, в 1,2 раза ниже, чем на цеолите H-Beta-18. При 110 °С различия в активности и селективности еще значительнее: конверсия пент-1-ена на цеолите H-Beta-40 в 1,6 ниже, чем на образце H-Beta-18, и выход олигомеров почти в 2 раз меньше (33% на цеолите H-Beta-40 и 62% на цеолите H-Beta-18).

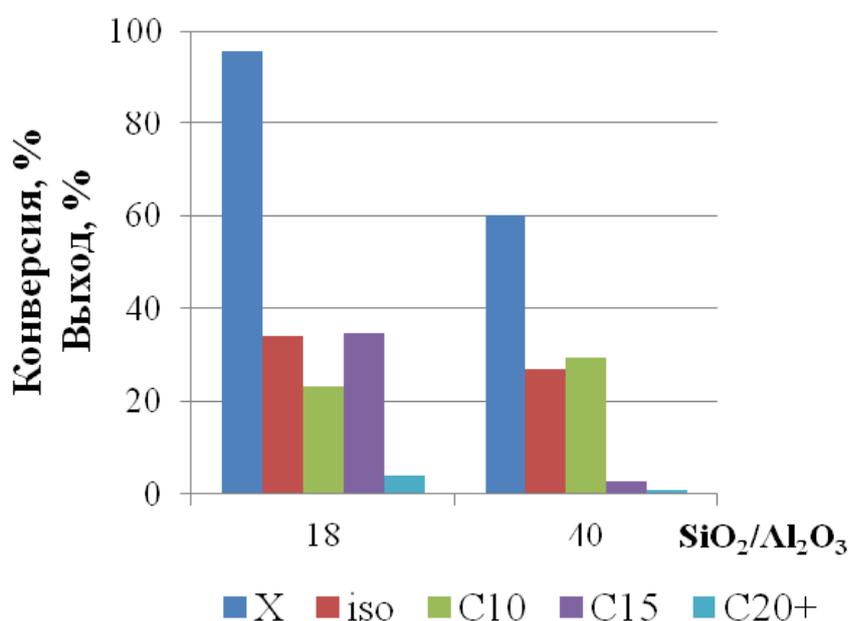


Рисунок 3.14 – Сравнение активности и селективности цеолитов H-Beta с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$ и 40. Условия реакции: 110 °С, 10 мас.% катализатора, 5 ч

Невысокие выходы олигомеров на цеолитах других структурных типов, по-видимому, обусловлены структурными характеристиками их кристаллической решетки. Например, наиболее активный в олигомеризации цеолит H-Beta-18 имеет открытый со всех сторон кристаллический каркас, создаваемый 3-мерной сеткой 12-членных каналов, в то время как трехмерная система каркаса цеолита H-MOR пронизана одномерной системой 12-членных каналов. Одномерная канальная структура может осложнять диффузию молекул реагентов и продуктов реакции

внутри кристаллической решетки, поскольку блокировка каналов в одном месте блокирует доступ молекулам в весь канал. Поэтому несмотря на то, что в цеолите H-MOR концентрация кислотных центров выше, чем в цеолите H-Beta (18), выход олигомеров на цеолите H-MOR в два раза меньше, чем на цеолите H-Beta (18).

Структурные особенности цеолитов H-ZSM-12 и H-ZSM-5 (двухмерная канальная структура цеолита H-ZSM-12 и наличие узких, в том числе извилистых каналов в решетке цеолита H-ZSM-5), также могут, особенно при невысоких температурах (110–150 °С) неблагоприятно сказываться на процессе диффузии молекул внутри цеолитного кристаллического каркаса. Отметим, что и низкая концентрация присутствующих в этих катализаторах кислотных центров, несомненно, влияет на их низкую активность в олигомеризации.

Результаты, приведенные в Таблице 3.11, показывают взаимосвязь текстурных характеристик цеолитов со степенью олигомеризации пентена. Наиболее широкое молекулярно-массовое распределение олигомеров и максимальный выход три-, тетра- и пентамеров пентена получали на самых широкопористых цеолитах с трехмерной системой полостей/каналов – на цеолитах H-Y и H-Beta (18 и 40). На узкопористых цеолитах (H-ZSM-5) или цеолитах с одно- и двухмерной системой каналов (H-MOR, H-ZSM-12) основными продуктами олигомеризации были димеры пентена.

Результаты изучения влияния реакционных условий (температура, количество катализатора) на конверсию пен-1-ена и состав продуктов реакции, в присутствии ряда изученных цеолитных катализаторов приведены Таблице 3.12.

С повышением температуры (110–200 °С) и количества катализатора (10–30 мас.%) конверсия пентенов возрастает. Для всех изученных катализаторов величина конверсии превышала 95% при 150 °С и 20% катализатора. При 200 °С и 10 мас.% катализатора наблюдали практически полную конверсию на всех цеолитах, кроме оффретита (конверсия 90%). Состав продуктов реакции изменяется следующим образом: уменьшается выход изомеров и растет выход олигомеров.

Таблица 3.12 – Конверсия и выход продуктов на микропористых цеолитах в олигомеризации пент-1-ена

Условия реакции		Н-У					
		Выход, мас. %					
T, C°	[кат.], мас. %	X	iso	C10	C15	C20+	ПК, ОПК
110	10	89,9	53,3	26,5	9,5	0,5	-
150	10	96,8	22,7	50,2	22,2	1,7	-
150	20	99,8	3,0	53,7	38,6	3,5	1,0
150	30	99,0	0,6	51,9	39,2	4,7	2,5
200	10	99,9	1,7	59,1	25,5	5,2	8,3
Условия реакции		Н-MOR					
		Выход, мас. %					
T, C°	[кат.], мас. %	X	iso	C10	C15	C20+	ПК, ОПК
110	10	83,7	46,6	28,2	8,6	0,3	-
150	10	88,7	48,1	35,1	4,9	0,6	-
150	20	98,6	23,8	38,2	27,6	9,1	-
150	30	99,3	10,8	58,4	25,6	4,5	-
200	10	99,4	6,1	63,7	23,3	2,9	3,5
Условия реакции		Н-Beta (18)					
		Выход, мас. %					
T, C°	[кат.], мас. %	X	iso	C10	C15	C20+	ПК, ОПК
110	10	95,6	33,9	23,2	34,5	3,9	-
150	10	99,1	16,1	51,1	23,7	6,5	1,7
150	20	99,8	3,1	38,1	40,6	11,4	6,6
150	30	99,9	0,1	38,1	41,8	12,6	7,4
200	10	99,9	2,5	49,8	28,0	6,8	12,7

Условия реакции		H-Beta (40)					
		Выход, мас. %					
T, C°	[кат.], мас. %	X	iso	C10	C15	C20+	ПК, ОПК
110	10	59,9	27,0	29,2	2,8	0,9	-
150	10	94,9	24,7	49,0	18,5	1,9	0,8
150	20	99,0	15,3	50,2	26,4	5,1	2,0
150	30	99,7	7,0	46,3	38,7	5,2	2,5
200	10	99,9	3,0	50,9	28,2	8,3	9,5
Условия реакции		H-ZSM-12					
		Выход, мас. %					
T, C°	[кат.], мас. %	X	iso	C10	C15	C20+	ПК, ОПК
110	10	9,3	6,9	2,0	0,3	0,1	-
150	10	35,9	21,6	13,5	0,7	0,1	-
150	20	98,2	27,9	54,8	13,0	2,5	-
150	30	99,2	16,6	57,0	21,5	4,1	-
200	10	99,8	2,9	58,0	30,7	6,9	1,3
Условия реакции		H-ZSM-5					
		Выход, мас. %					
T, C°	[кат.], мас. %	X	iso	C10	C15	C20+	ПК, ОПК
110	10	8,3	6,7	1,6	-	-	-
150	10	32,7	24,4	7,3	0,8	0,3	-
150	20	96,0	58,4	18,9	13,0	5,8	-
150	30	96,4	54,2	28,2	10,7	3,3	-
200	10	96,7	35,0	53,7	6,8	0,9	0,4

Условия реакции: 110-200 °C, 10-30 мас.% катализатора, 5 ч

Максимальный выход олигомеров фиксировали на цеолите H-Y – 99% (150 °C и 30 мас.% катализатора). На цеолите H-Beta (18) максимальный выход олигомеров был несколько ниже – 97% (150 °C и 20 мас.% катализатора) за счет образующихся в этих условиях ОПК. Выход ОПК возрастает с ужесточением условий реакций и достигает 16% при 200 °C и 30 мас.% катализатора. Следует отметить, что на других цеолитных катализаторах (H-Y, H-MOR, H-ZSM-5, H-ZSM-12) выходы ОПК были значительно ниже (2–5 %). Продукты реакции с полным отсутствием или небольшим содержанием (1–4 %) изомеров пентена получены на цеолитах H-Y, H-Beta (18), H-Beta (40), H-MOR и H-ZSM-12 при 200 °C и 30 мас.% катализатора. В этих же условиях в продуктах, полученных на цеолите H-ZSM-5, присутствовало 19% изомеров.

В составе олигомеров возрастает содержание более высокомолекулярных, чем ди-меры, олигомеров (три-, тетра-, пентамеров). Олигомеры $n \geq 3$ начинают преобладать над димерами (соотношение димеры/олигомеры $n \geq 3$ меньше 1) при концентрации катализатора 20–30 % при 150 °C на цеолите H-Beta (18).

Следовательно, цеолиты H-Y и H-Beta (18) обеспечивают получение олигомеров пентена с выходами 93–99 % в сравнительно мягких условиях: 150 °C, 20–30 мас. % катализатора. На других цеолитных катализаторах для достижения аналогичного выхода олигомеров требуется более высокая температура – 200 °C и выше.

3.2.2 Деалюминированные образцы цеолита Beta в олигомеризации пент-1-ена

Основные результаты исследования каталитических свойств деалюминированных образцов H-Beta олигомеризации пент-1-ена представлены в [188].

В Таблице 3.13 представлены результаты олигомеризации пент-1-ена на описанных выше образцах цеолита H-Beta до и после деалюминирования различными способами.

Таблица 3.13 – Конверсия и выход продуктов на образцах цеолита Beta в олигомеризации пент-1-ена

Катализатор	Конверсия, мас. %	Выход, мас. %			
		Пент-2-ен	C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊
H-Beta	59,9	27,0	29,3	2,8	0,9
H-Beta-1	78,7	48,3	22,6	6,8	0,9
H-Beta-2	27,5	21,4	4,4	1,5	0,3
H-Beta-3	57,4	37,8	14,2	5,1	0,3

Условия реакции: 110 °С, 10 мас.%, 5 ч

Самая низкая конверсия пентена (27%) наблюдается в присутствии образца цеолита, подвергнутого ТПО (H-Beta-2), что объясняется низкой концентрацией присутствующих в катализаторе «сильных» кислотных центров. Выход олигомеров пентена, полученных на указанном образце, тоже низкий и составляет 6%. Соотношение выхода изомеров к выходу олигомеров составляет 3,7. Эта величина является максимальной в изученном ряду катализаторов и свидетельствует, что на цеолите H-Beta-2 идет преимущественно изомеризация пентена.

С максимальной конверсией (79%) пентен превращается в присутствии образца H-Beta-1. При этом выход изомеров достигает 48%, а суммы олигомеров – 30%. Близкие значения конверсии пент-1-ена получены на образцах H-Beta и H-Beta-3 (60 и 57 %, соответственно), однако состав продуктов значительно отличается. На исходном цеолите H-Beta получали реакционную массу с преобладанием олигомеров пентена (суммарный выход 33%), в то время как в присутствии цеолита H-Beta-3 основным продуктом реакции являются изомеры пент-1-ена (38%).

Сопоставление кислотных свойств образцов цеолита H-Beta и выхода олигомеров показывает, что уменьшение концентрации кислотных центров приводит к снижению выхода олигомеров. Активность образцов цеолита Beta в олигомеризации и выход олигомеров пентена уменьшаются в следующем ряду: H-Beta > H-Beta-1 > H-Beta-3 > H-Beta-2.

В составе олигомерной фракции, полученной на исходном микропористом цеолите H-Beta, самую значительную часть составляют димеры (более 80%). В составе олигомеров, синтезированных на микро-мезопористых образцах, доля димеров уменьшается и возрастает доля более высокомолекулярных соединений. Соотношение димеры/тримеры максимально в олигомерах, полученных в присутствии цеолита H-Beta (димеры/тримеры = 6) и уменьшается на микро-мезопористых образцах: H-Beta-1 – 3,3; H-Beta-2 – 2,7; H-Beta-3 – 2,8.

Отметим, что в приведенных условиях (110 °С, 10 мас. % катализатора, 5 ч) практически не наблюдается образования продуктов крекинга и их олигомеров (выход составляет менее 0,5%).

Исследование стабильности действия образцов H-Beta и H-Beta-3 (Рисунок 3.15) в олигомеризации пент-1-ена показало, что наиболее стабильным является цеолит с микро-мезопористой структурой. На образце H-Beta-3 конверсия пент-1-ена практически не изменялась после четырех циклов олигомеризации, в то время как на образце H-Beta уменьшение конверсии мономера наблюдали уже во 2-м цикле.

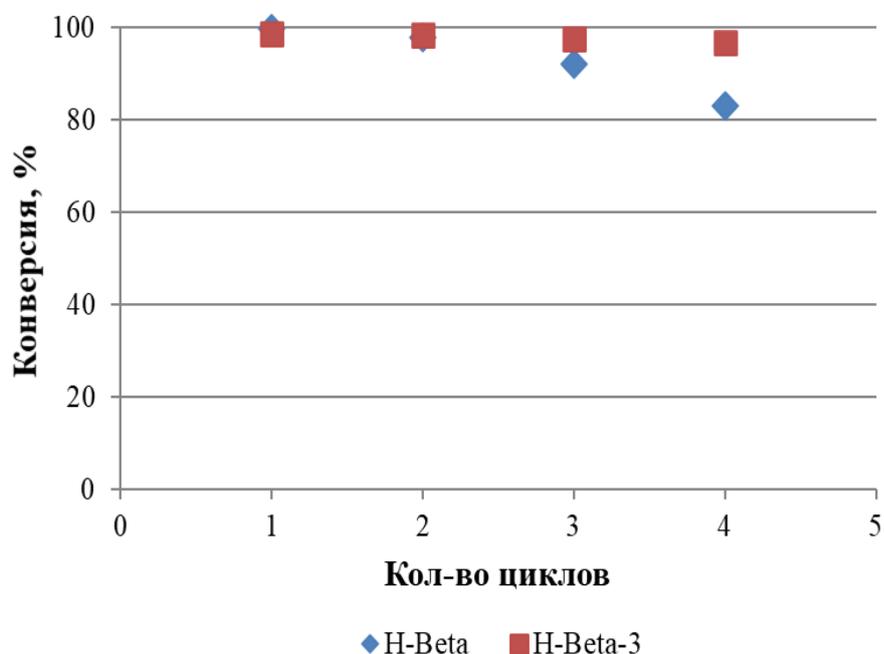


Рисунок 3.15 – Сравнение стабильности действия образцов H-Beta и H-Beta-3 в олигомеризации пент-1-ена. Условия реакции: 180 °С, 10 мас.%, 5 ч

Изменение состава продуктов реакции показано в Таблице 3.14. Дезактивация катализаторов приводит к тому, что в каждом последующем цикле выход олигомеров пентена и ОПК уменьшается, а выход изомеров – растет. На микропористом цеолите H-Beta уменьшение выхода олигомеров происходит быстрее, чем на микро-мезопористом образце H-Beta-3. В составе олигомеров повышается доля димеров, а доля тримеров и олигомеров C₂₀₊ уменьшается.

Таблица 3.14 – Зависимость выхода продуктов олигомеризации, полученных на образцах H-Beta и H-Beta 3, от количества циклов

Цикл	H-Beta				
	Выход, мас.%				
	пент-2-ен	C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊	ПК, ОПК
1	5,4	53,3	26,7	6,5	7,7
2	20,3	50,1	18,1	4,2	5,1
3	42,0	39,6	8,2	1,1	1,2
4	44,8	35,3	3,4	0	0,1
5	5,4	53,3	26,7	6,5	7,7
Цикл	H-Beta 3				
	Выход, мас.%				
	пент-2-ен	C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊	ПК, ОПК
1	12,8	55,2	22,7	5,9	3,0
2	18,7	53,4	18,0	4,9	2,9
3	29,6	52,4	10,8	2,5	2,2
4	36,4	51,8	6,8	1,2	0,7
5	12,8	55,2	22,7	5,9	3,0

Условия реакции: 180 °C, 10 мас.%, 5 ч

3.2.3 Гранулированные образцы Y с иерархической пористой структурой в олигомеризации пент-1-ена

Результаты исследования каталитических свойств гранулированных образцов Y в олигомеризации пент-1-ена приведены в [190].

При сравнении каталитических свойств образцов с различной степенью обмена ионов Na^+ на H^+ (HNa-Yh и H-Yh) видно (Таблица 3.15), что с увеличением глубины декатионирования активность катализатора в олигомеризации пентена и выход олигомеров повышаются. Более высокая концентрация сильных кислотных центров способствует повышению степени олигомеризации, что отражается в увеличении доли тримеров и более высокомолекулярных олигомеров в олигомерной фракции, полученной на образце H-Yh по сравнению с образцом HNa-Yh.

Сравнение каталитических свойств микропористого и иерархического цеолитов Y в олигомеризации пент-1-ена (Таблица 3.15) показывает более высокую эффективность последнего.

Таблица 3.15 – Конверсия и выход продуктов на образцах цеолита Y в олигомеризации пент-1-ена

Катализатор	Конверсия, мас.%	Выход, мас.%			
		пент-2-ен	C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊
H-Y	89,9	53,3	26,5	9,5	0,5
HNa-Yh	67,5	37,7	21,3	8,4	0,1
H-Yh	98,1	46,2	38,1	12,9	1
H-USYh	53,4	34,1	12,4	6,8	0,1
H-USYh a.t.	97,5	44,0	38,8	13,2	1,5

Условия реакции: 110°C, 10 мас.%, 5 ч

Благодаря присутствию мезо- и макропор обеспечивается хорошая доступность кислотных центров для реагирующих молекул, поэтому активность

цеолитного катализатора H-Yh в олигомеризации выше, несмотря на меньшее, по сравнению с цеолитом H-Y количество кислотных центров. В изученных условиях конверсия пент-1-ена достигает 98,1% на H-Yh, 89,9% на H-Y. Суммарный выход олигомеров составляет 51,9–36,6 %, выход изомеров в продуктах – 53,3–46,2 %. На образце H-Yh наблюдается повышенный выход димеров и олигомеров $n \geq 3$: 38,1 и 13,9 %, соответственно, тогда как на цеолите H-Y – 26,5 и 10 %.

Образец H-USYh по активности в олигомеризации пент-1-ена заметно уступает исходному образцу H-Yh, что связано, по-видимому, с понижением концентрации кислотных центров после ультрастабилизации и негативным влиянием внекаркасных частиц алюминия, блокирующих кислотные центры [193]. Конверсия пент-1-ена и суммарный выход олигомеров на H-USYh ниже, чем на цеолите H-Yh, в составе олигомеров присутствуют только димеры и тримеры, а более высокомолекулярные соединения отсутствуют.

Последующая обработка ультрастабилизированного образца лимонной кислотой (образец H-USYh a.t.) способствует повышению активности в олигомеризации пент-1-ена. Конверсия мономера на образце H-USYh a.t. практически полная, выход олигомеров близок к полученному на исходном образце H-Yh. В составе олигомеров возрастает выход тетрамеров, причем он в 1,5 раза выше, чем на образце H-USYh. Более высокая активность образца H-USYh a.t. и достигаемое на нем более широкое молекулярно-массовое распределение олигомеров пентена, являются, по-видимому, результатом увеличения объема мезопор, приводящего к снижению диффузионных ограничений при перемещении молекул мономеров и олигомеров.

Исследование стабильности действия микропористого и иерархических образцов цеолита Y в олигомеризации пент-1-ена показало (Рисунок 3.16), что на иерархических цеолитах H-Yh и H-USYh a.t. конверсия пент-1-ена практически не изменяется после пяти циклов олигомеризации, в то время как на микропористом цеолите H-Y уменьшение конверсии мономера начинается уже во 2-м цикле.

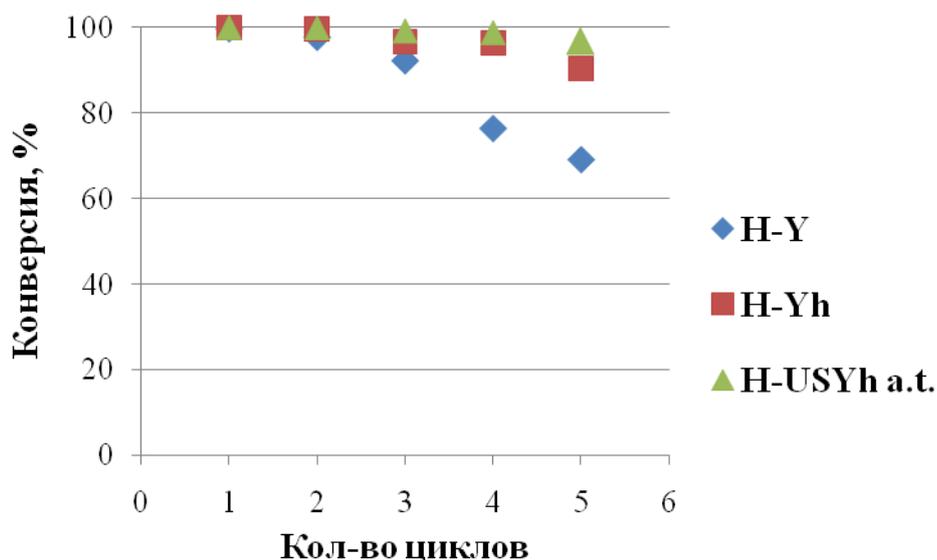


Рисунок 3.16 – Сравнение стабильности действия образцов Y в олигомеризации пент-1-ена. Условия реакции: 180 °С, 10 мас.%, 5 ч

Изменение состава продуктов после каждого цикла реакции олигомеризации без регенерации катализаторов показано в Таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Зависимость выхода продуктов олигомеризации пент-1-ена, полученных на образцах Y от количества циклов

Цикл	H-Y				
	Выход, мас.%				
	пент-2-ен	C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊	ПК, ОПК
1	2	3	4	5	6
1	3,0	53,5	29,7	9,6	4,0
2	11,9	60,0	18,3	5,0	2,6
3	22,3	53,7	13,1	2,7	0,6
4	26,6	45,4	5,0	0,0	0,0
5	31,7	35,2	2,2	0,0	0,0

1	2	3	4	5	6
Цикл	Н-Yh				
	Выход, мас. %				
	пент-2-ен	C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊	ПК, ОПК
1	0,7	41,7	30,1	17,0	10,5
2	18,5	48,5	18,6	8,3	5,7
3	28,4	56,1	9,4	1,7	1,1
4	29,7	57,2	8,8	0,9	0,9
5	42,5	42,4	5,5	0,0	0,0
Цикл	Н-USYh a.t.				
	Выход, мас. %				
	пент-2-ен	C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊	ПК, ОПК
1	0,0	45,3	30,7	15,1	9,0
2	3,9	60,5	27,1	7,1	1,2
3	10,9	63,6	16,6	3,9	0,5
4	19,4	63,5	11,3	1,7	0,5
5	29,4	53,1	6,9	0,8	0,3

Условия реакции: 180 °С, 10 мас.%, 5 ч

Деактивация катализаторов приводит к тому, что в каждом последующем цикле суммарный выход олигомеров пентена уменьшается, а выход изомеров пентена растет. Заметно уменьшается вклад реакции крекинга, поскольку после 3-го – 4-го цикла количество ОПК становится минимальным. На микропористом цеолите Н-Y уменьшение выхода олигомеров происходит быстрее, чем на иерархических образцах Н-Yh и Н-USYh a.t. В составе олигомеров повышается доля димеров, а доля тримеров и олигомеров C₂₀₊ уменьшается.

3.2.4 Гранулированные образцы Y, модифицированные никелем, в олигомеризации пент-1-ена

Результаты изучения каталитических свойств образцов модифицированного никелем цеолита Na-Yh, отличающихся способом модифицирования и содержанием металла, приведены в Таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Конверсия и выход продуктов на модифицированных никелем образцах цеолита Yh в олигомеризации пент-1-ена

Катализатор	Конверсия, мас.%	Выход, мас.%			
		пент-2-ен	C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊
Na-Yh	3,5	3,5			
H-Yh	99,6	6,4	62,1	26,6	3,9
2Ni/Na-Yh	4,0	4,0	-	-	-
8Ni/Na-Yh	96,1	70,2	16,0	7,5	2,3
8NiNa-Yh	99,9	0,5	65,7	25,1	6,6

Условия реакции: 150 °C, 10 мас.%, 5 ч

Исходный образец Na-Yh практически не активен в олигомеризации: конверсия пентена составляет 3,5%, в продуктах присутствуют только изомеры пент-1-ена. Промотирование исходного цеолита 2% никеля мало сказывается на каталитических свойствах образца 2Ni/Na-Yh (приготовлен пропиткой раствором Ni(NO₃)₂ исходного Na-Yh с последующей прокалкой): конверсия мономера низка (4%), образуется только пент-2-ен. После нанесения 8% оксида никеля конверсия пент-1-ена возрастает до 96,1%, однако основными продуктами реакции являются изомеры пент-1-ена. Появление олигомеров пентенов в количестве 25,8% можно объяснить появлением достаточного для протекания олигомеризации сильных кислотных центров.

Образцы цеолита 8NiNa-Yh, приготовленные с помощью ионного обмена Na⁺ на Ni²⁺, показывают высокую активность в олигомеризации пент-1-ена. В

реакционной массе, полученной на катализаторе 8NiNa-Yh, суммарный выход олигомеров достигает 99,4%, что выше, чем на близком по активности образце H-Yh (92,6%), обладающем максимальной концентрацией БКЦ.

Таким образом, наиболее эффективно для получения высокоактивных катализаторов олигомеризации пентена на основе гранулированного иерархического цеолита Yh модифицирование цеолита Na-Yh никелем с помощью ионного обмена. При этом количество введенного никеля должно составлять 8-9%. Это обеспечивает получение олигомеров пентена C₁₀-C₂₀ с выходом 99%.

Исследование стабильности образца NiNa-Yh (Рисунок 3.17) в олигомеризации пент-1-ена показало, что цеолит Y с очень активными катионами Ni²⁺ дезактивируется быстро: уменьшение конверсии наблюдается уже после первого цикла работы.

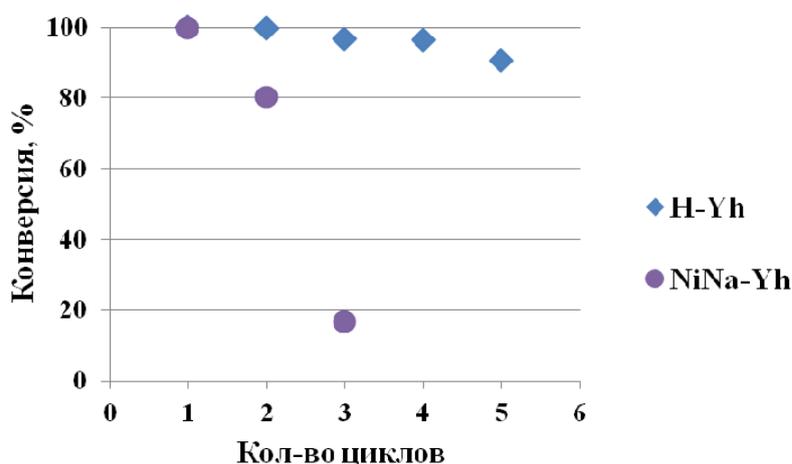


Рисунок 3.17 – Сравнение стабильности действия образцов H-Yh, NiNa-Yh в олигомеризации пент-1-ена. Условия реакции: 180°C, 10 мас.%, 5 ч.

3.2.5 Аморфные мезопористые алюмосиликаты в олигомеризации пент-1-ена

В Таблице 3.18 представлены результаты изучения активности (по величине конверсии мономера) и селективности алюмосиликатов ASM с разным мольным

соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20, 40$ и 80 в олигомеризации пент-1-ена. Для сравнения приведены данные, полученные в присутствии цеолита H-Beta.

Таблица 3.18 – Конверсия и выход продуктов на цеолите H-Beta и алюмосиликатах ASM с различным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в олигомеризации пент-1-ена

Катализатор	Конверсия, мас.%	Выход, мас.%				
		пент-2-ен	C_{10}	C_{15}	C_{20+}	ПК, ОПК
H-Beta	59,9	27,0	29,3	2,8	0,9	-
ASM-20	96,8	61,2	22,8	11,5	1,3	-
ASM-40	95,3	67,6	16,9	10,1	0,7	-
ASM-80	67,3	62,2	4,6	0,5	-	-

Условия реакции: 110 °C, 10 мас.% катализатора, 5 ч

На всех образцах ASM конверсия пент-1-ена выше, чем на цеолите H-Beta, при этом максимальные значения конверсии (более 95%) достигнуты на образцах ASM-20 и ASM-40, обладающих наиболее высокой концентрацией кислотных центров. Суммарный выход олигомеров достигает 36,9% на алюмосиликате ASM-20 и уменьшается с ростом мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Это свидетельствует, что для алюмосиликатов выход олигомеров зависит, в первую очередь от кислотности, поскольку с повышением соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 20 до 80 происходит уменьшение концентрации кислотных центров.

Следует отметить, что, несмотря на высокую конверсию мономера, основными продуктами его превращения на алюмосиликатах ASM является пент-2-ен, а выход олигомеров в указанных условиях (110 °C, 10 мас.% катализатора) не превышает 36,9% даже на самом активном катализаторе ASM-20. В составе олигомеров, образующихся на указанном образце, присутствуют ди-, три-, тетрамеры. Соотношение димеров к олигомерам со степенью олигомеризации $n \geq 3$ составляет 1,8. Олигомеры, полученные на менее кислотных образцах ASM-40 и ASM-80, характеризуются более узким молекулярно-массовым распределением.

Так, в составе олигомеров, полученных на алюмосиликате ASM-40, содержатся преимущественно олефины с $n = 2$ и 3, а в составе олигомеров, синтезированных на образце ASM-80, присутствуют, в основном, димеры.

Сравнение результатов, полученных в присутствии алюмосиликата ASM-20 и цеолита H-Beta, показывает, что на цеолите конверсия мономера ниже, а выход олигомеров близок к достигнутым на алюмосиликатах ASM-20 и ASM-40: 33,0% на цеолите H-Beta, на ASM-20 – 36,9%, на ASM-40 – 27,7%.

Мезопористая структура алюмосиликатов ASM облегчает доступ реагентам к активным центрам и создает возможности для образования олигомеров с более высокой молекулярной массой, чем на микропористом цеолите H-Beta. Это отражается на составе олигомеров: как отмечено выше, на алюмосиликате ASM-20 отношение димеров к олигомерам со степенью олигомеризации $n \geq 3$ составляет 1,8, на алюмосиликате ASM-40 – 1,6, а на цеолите H-Beta – 7,9.

Исследование стабильности действия образцов цеолита H-Beta и алюмосиликатов ASM ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ и 40) (Рисунок 3.18) в олигомеризации пент-1-ена показало, что наиболее стабильными являются алюмосиликаты с мезопористой структурой.

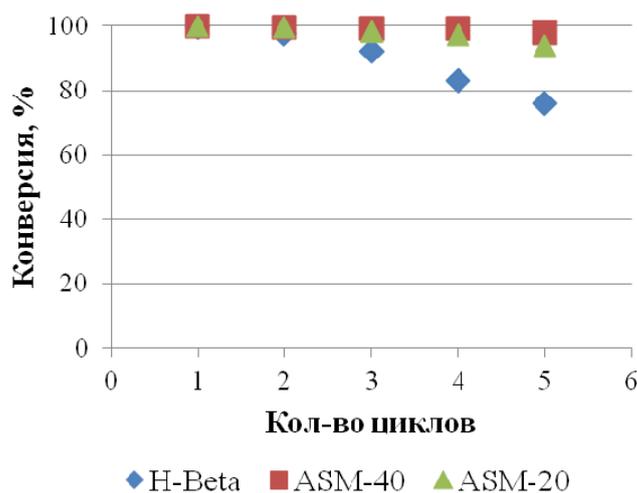


Рисунок 3.18 – Сравнение стабильности действия цеолита H-Beta и алюмосиликатов ASM в олигомеризации пент-1-ена. Условия реакции: 180 °С, 10 мас. % катализатора, 5 ч

На образце ASM-40 конверсия пент-1-ена практически не изменилась после четырех циклов олигомеризации, на образце ASM-20 конверсия уменьшилась на 3%, в то время как на цеолите H-Beta снижение конверсии мономера происходит уже во 2-м цикле.

Таблица 3.19 – Выход продуктов на цеолите H-Beta и алюмосиликатах ASM в олигомеризации пент-1-ена

Цикл	H-Beta				
	Выход, мас. %				
	пент-2-ен	C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊	ПК, ОПК
1	5,4	53,3	26,7	6,5	7,7
2	20,3	50,1	18,1	4,2	5,1
3	42,0	39,6	8,2	1,1	1,2
4	44,8	35,3	3,4	0	0,1
Цикл	ASM-40				
	Выход, мас. %				
	пент-2-ен	C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊	ПК, ОПК
1	0,7	45,2	33,8	13,4	6,9
2	4,6	60,8	22,6	6,6	5,1
3	7,5	70,3	15,3	3,7	2,6
4	9,8	73,5	11,5	1,7	2,6
Цикл	ASM-20				
	Выход, мас. %				
	пен-2-ен	C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊	ПК, ОПК
1	0,5	44,5	31,2	16,4	7,4
2	5,4	71,1	16,5	3,1	3,5
3	22,9	62,0	8,3	1,5	3,2
4	31,3	59,0	6,5	0,4	0,2

Условия реакции: 180°C, 10 мас. % катализатора, 5 ч

Состав продуктов, образующихся на цеолите H-Beta и алюмосиликатах ASM в течение нескольких циклов реакции, существенно отличается (Таблица 3.19). В цеолите H-Beta, уже после первого цикла реакции, по-видимому, происходит дезактивация части «сильных» кислотных центров, и это отражается в резком увеличении количества изомеров пент-1-ена и снижении количества олигомеров и ОПК. Последние две реакции (олигомеризация и крекинг), как известно, идут с участием более сильных центров чем изомеризация. Уменьшение количества доступных кислотных центров сказывается и на составе олигомеров. С каждым циклом в составе олигомеров количество димеров возрастает, а количество тримеров и более высокомолекулярных соединений снижается. Например, в составе олигомеров, полученных на алюмосиликате ASM-40 после 1-ого цикла, отношение димеры:олигомеры C_{15+} составляет 1, а после 4-ого цикла это соотношение равно 6.

На алюмосиликатах ASM тоже наблюдается снижение активности катализаторов в реакции олигомеризации, но оно происходит менее резко. К 4-му циклу выход изомеров возрастает с 0,7% до 9,8% (ASM-40), в составе олигомеров возрастает доля димеров, а количество олефинов C_{15} и C_{20+} уменьшается.

3.3 Олигомеризация изоамиленов

В реакционной массе, полученной при олигомеризации амиленов, присутствуют амилены, их олигомеры (димеры, тримеры и более высокомолекулярные соединения), олефины C_6-C_9 и $C_{11}-C_{14}$ (образуются в результате деструкции олигомеров амиленов, а также последующей олигомеризации продуктов крекинга). Эти соединения далее будут обозначены ОПК. Общая схема превращений изоамиленов, с учетом трех основных направлений (изомеризация, олигомеризация, крекинг), представлена в виде схемы (Схема. 3.2). На Рисунке 3.19 приведена типичная хроматограмма продуктов олигомеризации изоамиленов.

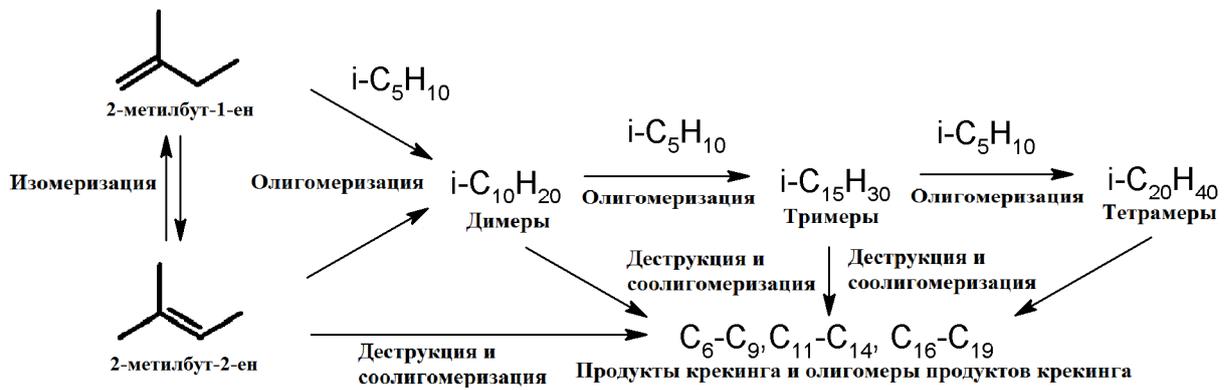


Схема 3.2 – Превращения изоамиленов на цеолитных катализаторах [187]

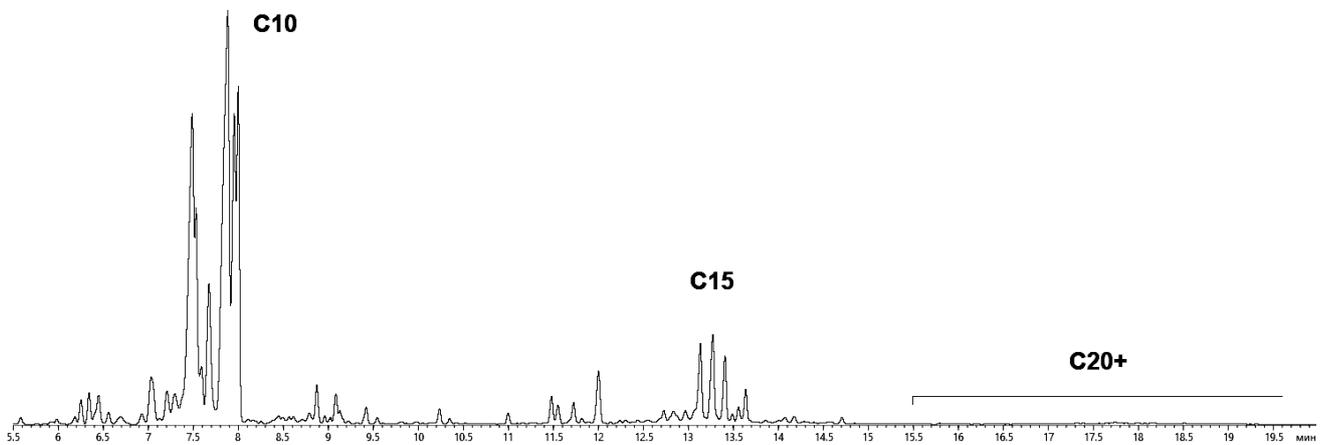


Рисунок 3.19 – Хроматограмма продуктов олигомеризации изоамиленов

3.3.1 Микропористые цеолитные катализаторы в олигомеризации изоамиленов

Основные результаты исследования каталитических свойств микропористых цеолитов в олигомеризации изоамиленов представлены в статье [187].

Влияние структурного типа цеолитов на конверсию изоамиленов и селективность образования продуктов реакции показано на Рисунке 3.20.

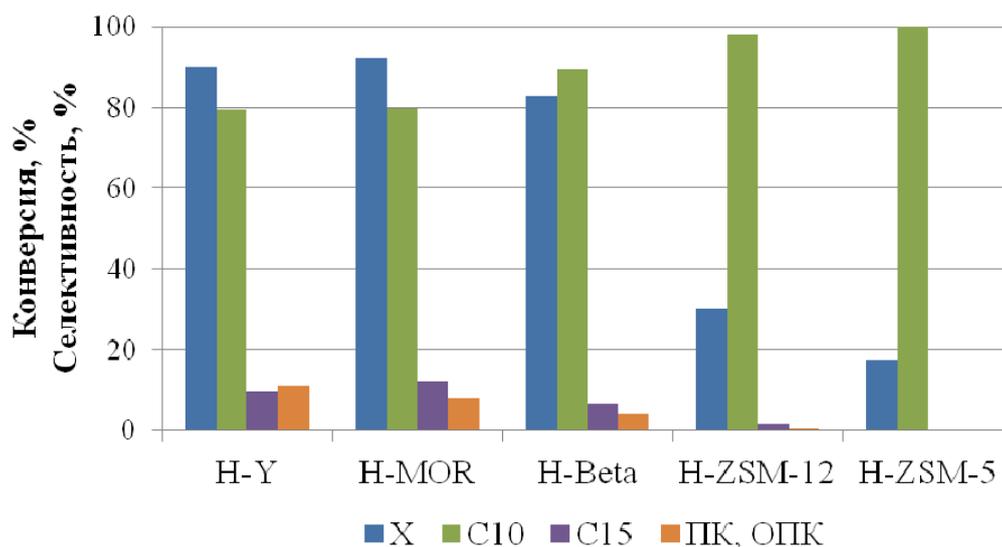


Рисунок 3.20 – Влияние структурного типа цеолитов на конверсию (X) амиленов и состав продуктов реакции. Условия реакции: 110 °С, 10 мас. % катализатора, 5 ч

В изученных условиях (110 °С, 10 мас.% катализатора, 5 ч) суммарная конверсия изоамиленов максимальна на цеолите H-MOR и уменьшается в следующем ряду: H-MOR > H-Y > H-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) >> H-ZSM-12 > H-ZSM-5. Первые три образца из ряда – H-MOR, H-Y, H-Beta – относятся к широкопористым цеолитам и характеризуются наиболее высокой концентрацией кислотных центров, которая, по-видимому, и обуславливает их высокую активность в конверсии изоамиленов. На указанных катализаторах наблюдается протекание всех изображенных на Схеме 1 реакций, поэтому в продуктах присутствуют непрореагировавшие изоамилены, олигомеры изоамиленов и ОПК. На цеолитах H-ZSM-12 и H-ZSM-5 ОПК практически не образуются. В составе олигомеров, образующихся на всех цеолитах, кроме H-ZSM-5, присутствуют ди- и тримеры изоамиленов. Олигомеризация изоамиленов на цеолите H-ZSM-5 идет с образованием исключительно деценов.

Таким образом, в олигомеризации изоамиленов наиболее высокую активность проявляют широкопористые цеолиты с высокой концентрацией кислотных центров - H-MOR, H-Beta, H-Y. Выход олигомеров изоамиленов на них максимален: от 79,8% на цеолите H-Beta до 85,0% на цеолите H-MOR (Таблица 3.20).

Таблица 3.20 – Выход продуктов, соотношение димеры/тримеры на цеолитах различного структурного типа

Показатель	Катализатор				
	H-Y	H-MOR	H-Beta	H-ZSM-12	H-ZSM-5
Выход олигомеров <i>изо</i> -C ₅ , мас. %	80,1	85,0	79,8	30,2	17,4
Выход ОПК, %	9,9	7,4	3,2	0,1	Отсутс.
Суммарный выход олигомеров C ₆ –C ₁₅ , мас. %	90,0	92,3	83,0	30,4	17,4
Димеры/ Тримеры	8,2	6,5	13,2	59,0	Тримеры отсутст.

Условия реакции: 110°C, 10 мас. % катализатора, 5 ч

Как и следовало ожидать, на цеолитах H-Y, H-MOR и H-Beta осуществляется не только олигомеризация изоамиленов. Даже при 110°C интенсивно идут реакции крекинга изоамиленов и образовавшихся олигомеров. Выход ОПК наиболее высок (9,9%) на цеолите H-Y. Учитывая, что ОПК тоже являются продуктами олигомеризации (только не изоамиленов, а более легких соединений), суммарный выход олигомеров можно считать суммой выходов олигомеров изоамиленов и ОПК (Таблица 3.20). В этом случае максимальный суммарный выход олигомеров достигнут на цеолите H-MOR (92,3%) и несколько снижается на цеолитах H-Y и H-Beta (90,0 и 83,0 %, соответственно).

Отметим, что в составе олигомеров изоамиленов на всех цеолитных катализаторах преобладают димеры (Таблица 3.20). Выход тримеров максимален на широкопористых цеолитах: отношение димеры/тримеры составляет 6,7–13,3 на образцах H-MOR, H-Y, H-Beta. На образце H-ZSM-12 выход тримеров минимален, а на цеолите H-ZSM-5, как уже сказано выше, тримеры в изученных условиях не образуются.

Важная роль концентрации кислотных центров и их влияние на активность и селективность цеолитных катализаторов в олигомеризации изоамиленов показана на примере образцов цеолита H-Beta с различным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (18 и 40) (Рисунок 3.21).

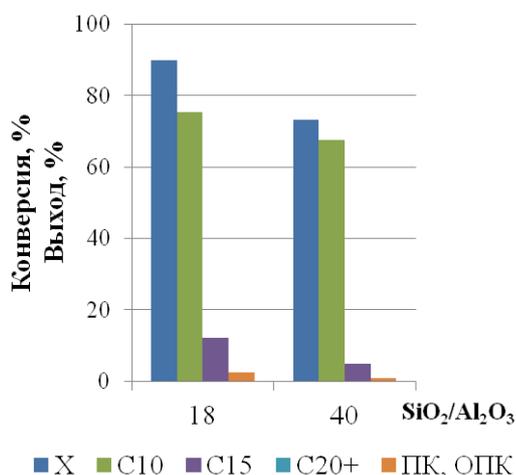


Рисунок 3.21 – Олигомеризация изоамиленов на цеолитах H-Beta с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$ и 40 ($80\text{ }^\circ\text{C}$, 10 мас. % катализатора, 5 ч)

При сравнении каталитических свойств цеолитов H-Beta (18) и H-Beta (40) видно, что последний, для которого характерна меньшая концентрация кислотных центров, менее активен в реакции – на нем конверсия изоамиленов при $80\text{ }^\circ\text{C}$ почти на 20% ниже, чем на цеолите H-Beta (18). Суммарный выход олигомеров на образце H-Beta (40) примерно в 1,2 раза ниже, чем на H-Beta (18), а в составе олигомеров значительно ниже доля тримеров. Так, соотношение димеры/тримеры, рассчитанное для цеолита H-Beta (40), составляет 13,2, в то время как для цеолита H-Beta (18) этот показатель равен 6,2. Количество ОПК, хотя и незначительное при $80\text{ }^\circ\text{C}$, но также выше на более активном катализаторе H-Beta (18).

При изучении влияния реакционных условий (температуры, количества катализатора) на конверсию изоамиленов в присутствии цеолита H-Beta (40) установлено, что степень превращения мономеров увеличивается с повышением температуры и концентрации катализатора (Рисунки 3.22, 3.23). При низкой температуре ($60\text{ }^\circ\text{C}$) для достижения практически полной конверсии амиленов

требуется 30% мас. катализатора, при 150 °С высокая конверсия мономеров достигается в присутствии 10% катализатора. Изменение выхода олигомеров в интервале 60–200 °С носит экстремальный характер с максимумом при 110 °С.

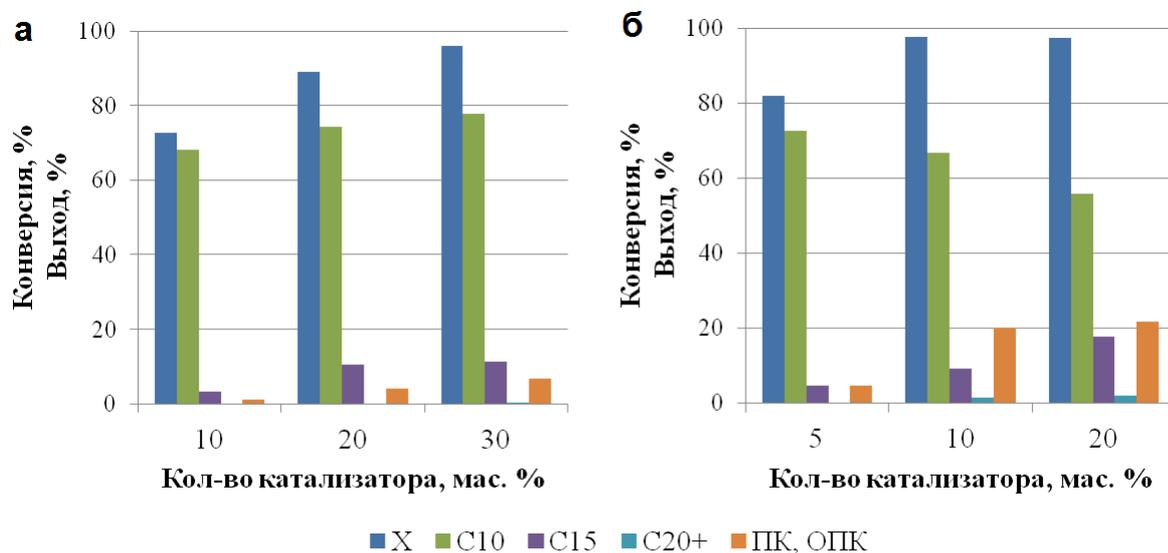


Рисунок 3.22 – Влияние количества катализатора на конверсию амиленов и состав продуктов реакции. Условия реакции: а – 60 °С, 10–30 мас.% цеолита H-Beta (40), 5 ч; б – 150 °С, 5–20 мас. цеолита H-Beta (40), 5 ч

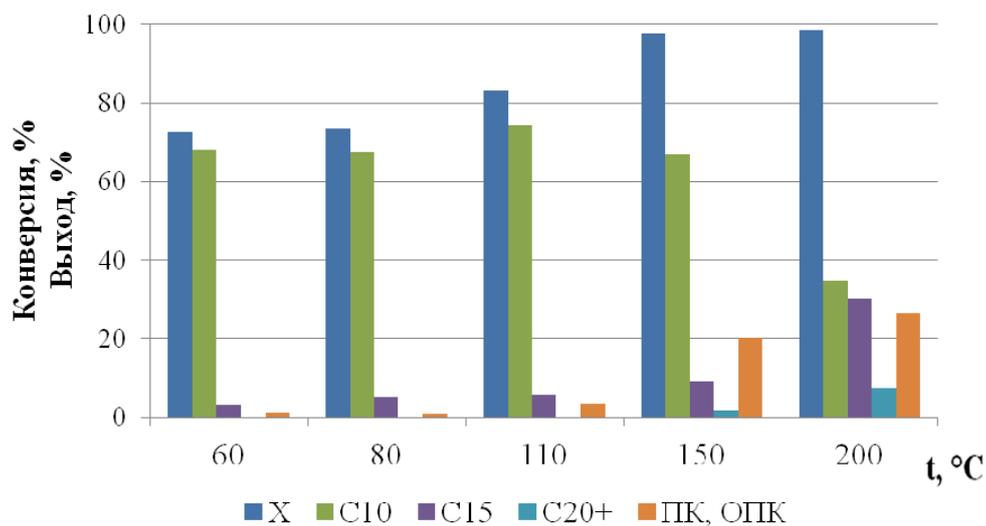


Рисунок 3.23 – Влияние температуры на конверсию амиленов и состав продуктов реакции. Условия реакции: 60–200 °С, 10 мас.% цеолита H-Beta (40), 5 ч

Уменьшение выхода олигомеров при повышении температуры более 110 °С обусловлено появлением в составе продуктов заметного количества ОПК. Например, при 110 °С выход ОПК составляет 4%, при 150 °С – 21%, а при 200 °С – 27%. В составе олигомерной фракции с повышением температуры уменьшается количество димеров и возрастает содержание тримеров, а также появляются тетрамеры.

Характер изменения состава продуктов в зависимости от количества катализатора существенно зависит от температуры, при которой идет олигомеризация. При 60 °С выход димеров и тримеров изоамиленов повышается с увеличением количества катализатора от 10 до 30 %. При этом количество продуктов деструктивных превращений возрастает с 1 до 5%. При 150 °С в изменении выхода олигомеров наблюдается обратная тенденция: выход уменьшается с увеличением количества катализатора от 5 до 20 %. Выход ОПК при 150 °С в 5-12 раз выше, чем при 60 °С.

3.3.2 Гранулированные образцы Y

с иерархической пористой структурой в олигомеризации изоамиленов

Результаты исследования каталитических свойств цеолитов с иерархической пористой структурой в олигомеризации изоамиленов приведены в Таблице 3.21.

При 60 °С конверсия изоамиленов составляла 87–91 % (Таблица 3.21), с повышением температуры до 110 °С возростала до 90–94 %. Продуктами реакции являются ди- и тримеры пентенов. Наиболее селективно децены образуются на микропористом цеолите H-Y при 60 °С, при этом соотношение димеры:тримеры составляет 7. В таких же условиях на иерархическом цеолите H-Yh селективность образования тримеров выше, соотношение димеры:тримеры составляет 4,6. С повышением температуры реакции (110 °С) в продуктах реакции возрастает содержание низкомолекулярных олигомеров ОПК.

Таблица 3.21 – Олигомеризация фракции амиленов в присутствии цеолитов Н-Уh и Н-У

Катализатор	Кол-во кат-ра, мас.%	Температура, °С	Конверсия, %	Выход, мас.%			
				C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊	ПК,ОПК
Н-У	10	60	86,7	73,3	10,6	-	2,8
Н-У	10	110	90,5	70,8	9,4	-	10,3
Н-Уh	10	60	91,3	69,5	15,2	0,8	5,7
Н-Уh	10	110	93,6	67,2	13,7	0,5	12,2
Н-USYh a.t.	10	60	89.4	66.9	17.8	0.8	3.8
Н-USYh a.t.	10	110	94,1	67,7	15,9	1,1	9,4

Условия реакции: 60-110°С, 10 мас.% катализатора, 5 ч

Образец Н-USYh a.t. получали после обработки цеолита Н-USYh раствором лимонной кислоты; образец Н-USYh – в результате ТПО цеолита Н-Уh.

В результате исследования стабильности цеолитных катализаторов в олигомеризации изоамиленов в присутствии образцов цеолита Н-У, Н-Уh, Н-USYh a.t. (Рисунок 3.24) было выявлено, что иерархические образцы теряли активность медленнее, чем микропористый цеолит Н-У.

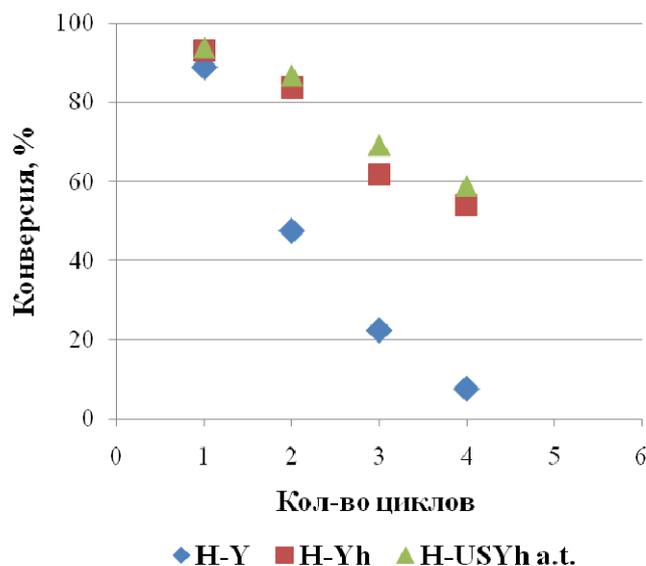


Рисунок 3.24 – Сравнение стабильности действия Н-У и Н-Уh в олигомеризации изоамиленов. Условия реакции: 110 °С, 10 мас.% катализатора, 5 ч

Таким образом, в олигомеризации изоамиленов активность микро- и микро-мезо-макропористого цеолитов H-Y и H-Yh близка. Олигомеры, полученные на иерархическом цеолите H-Yh, отличаются более высоким содержанием три- и тетрамеров по сравнению с микропористым цеолитом H-Y.

3.3.3 Аморфные мезопористые алюмосиликаты в олигомеризации изоамиленов

Как и в случае пент-1-ена, на обладающем высокой кислотностью образце ASM-20 конверсия изоамиленов выше (Таблица 3.22), чем на алюмосиликатах с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ и 80. Выходы олигомеров, полученных на алюмосиликатах ASM-20 и ASM-40, близки и составляют 76,0 и 73,9 %, в то время как на образце ASM-80 выход олигомеров значительно ниже – 42,4%. В составе олигомеров преобладают димеры, что обусловлено, по-видимому, следующим: образующиеся из изоамиленов димерные карбокатионы имеют более разветвленную структуру, чем димерные карбокатионы из *n*-пентена, что осложняет дальнейший рост цепи. Стерические препятствия ограничивают взаимодействие высокоразветвленных димерных карбокатионов со следующей молекулой мономера, поэтому указанные карбокатионы стабилизируются с образованием изодеценов, в то время как менее разветвленные димерные карбокатионы пентенов вступают в реакцию со следующей молекулой *n*- или *изо*-пентена с получением три- и тетрамеров.

Соотношение димеры/тримеры при переходе от образца ASM-20 к ASM-80 возрастает: 4,2 (ASM-20) < 6,5 (ASM-40) < 25,5 (ASM-80).

Значения конверсии изоамиленов, полученные на цеолите H-Beta, близки к результатам на алюмосиликате ASM-40, а выход олигомеров несколько выше – 79,8%. В составе олигомеров, полученных на цеолите H-Beta, доля тримеров и более высокомолекулярных олигомеров ниже, чем на алюмосиликатах ASM-20 и 40, основные продукты олигомеризации – димеры. Продуктов крекинга и ОПК на алюмосиликате ASM-20 наблюдается больше, чем на цеолите H-Beta. Это связано с тем, что более высокомолекулярные олигомеры более склонны к побочным реакциям и легче подвергаются деструкции. Похожие результаты получены М.

Granollers с коллегами [39] при изучении олигомеризации метилбутенов на катионообменных смолах и объясняются тем, что мономолекулярные реакции крекинга проходят легче, чем бимолекулярные реакции олигомеризации.

Таблица 3.22 – Конверсия и выход продуктов на цеолите H-Beta и алюмосиликатах ASM с различным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в олигомеризации изоамиленов

Катализатор	Конверсия, мас.%	Выход, мас.%			
		C ₁₀	C ₁₅	C ₂₀₊	ПК, ОПК
H-Beta	83,0	74,2	5,6	-	3,2
ASM-20	91,3	61,1	14,4	0,5	15,3
ASM-40	85,0	64,0	9,9	-	11,1
ASM-80	42,4	40,8	1,6	-	-

Условия реакции: 110 °С, 10 мас.% катализатора, 5 ч

При олигомеризации изоамиленов с повторным использованием катализатора (Рисунок 3.25) наблюдали снижение конверсии олефинов в каждом последующем цикле как на мезопористом алюмосиликате ASM-40, так и на цеолите H-Beta.

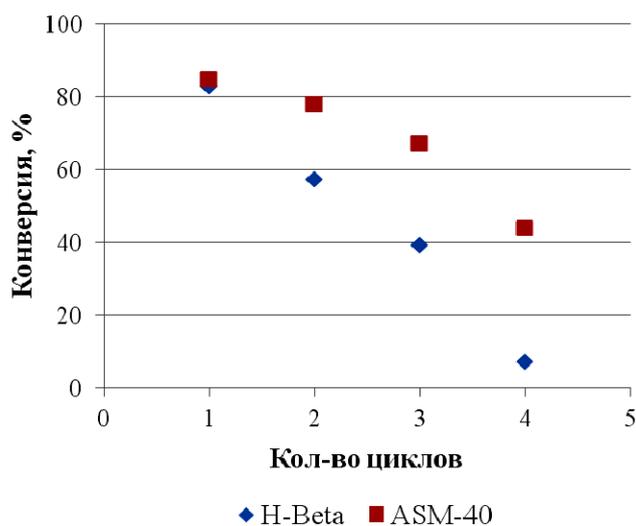


Рисунок 3.25 – Сравнение стабильности действия цеолита H-Beta и алюмосиликата ASM-40 в олигомеризации изоамиленов. *Условия реакции:*

110°С, 10 мас.% катализатора, 5 ч

Однако следует отметить, что на алюмосиликате ASM-40 конверсия уменьшается медленнее, чем на цеолите H-Beta, так как в мезопорах ограничения диффузии молекул, участвующих в реакции, значительно меньше, чем в микропорах цеолита, и блокировка пор продуктами реакции идет не так быстро.

3.4 Структурные характеристики олигомеров пент-1-ена

Из представленных выше хроматограмм продуктов олигомеризации пентенов (Рисунки 3.12, 3.19) видно, что олигомеры как пент-1-ена, так и фракции амиленов, представляют сложную смесь соединений, которую весьма сложно разделить на индивидуальные вещества. Для получения наиболее полного представления о структуре синтезированных соединений из реакционной массы выделяли фракцию димеров (C_{10}) и фракцию тримеров пентенов (C_{15}), а затем исследовали состав полученных фракций с помощью методов хромато-масс-спектрологии, ЯМР-спектрологии, в том числе количественной спектрологии ЯМР 1H и ^{13}C . Фракцию деценов дополнительно гидрировали, полученные деканы анализировали с помощью указанных методов.

В ЯМР 1H -спектре (Рисунок 3.26) димеров пент-1-ена присутствуют сигналы протонов метильных $-CH_3$ (0,7-1,0 м.д.), метиновых $>CH-$, и метиленовых $-CH_2-$ (1,0-1,40 м.д.) групп. Наличие большого количества интенсивных сигналов протонов $-CH_3$ (1,40-1,80 м.д.), $>CH-$, $-CH_2-$ (1,80-2,10 м.д.) групп в α -положении при двойной связи олефинов и сигналов непосредственно двойной связи олефинов (4,50-5,75 м.д.) свидетельствует, что данные продукты олигомеризации пент-1-ена являются преимущественно непредельными соединениями. Причем, двойная связь расположена во внутреннем положении углеводородной цепи, так как сигналы протонов фрагмента $>C=CH_2$ имеют очень низкую интенсивность. Наблюдались сигналы малой интенсивности протонов (6,50-7,30 м.д.) и алкильных заместителей (2,10-3,00) в ароматическом кольце.

В спектрах ЯМР ^{13}C димеров пентена присутствует большое количество сигналов, характеризующих алкановые фрагменты (5-60 м.д.). Сигналы в области

110-150 м.д. относятся преимущественно к атомам углерода алкенов. Полосы поглощения в области 115-150 м.д. относятся к атомам углерода $>C=CH-$ групп. Винилиденовые связи (сигналы в области 110-150 м.д.), по-видимому, отсутствуют.

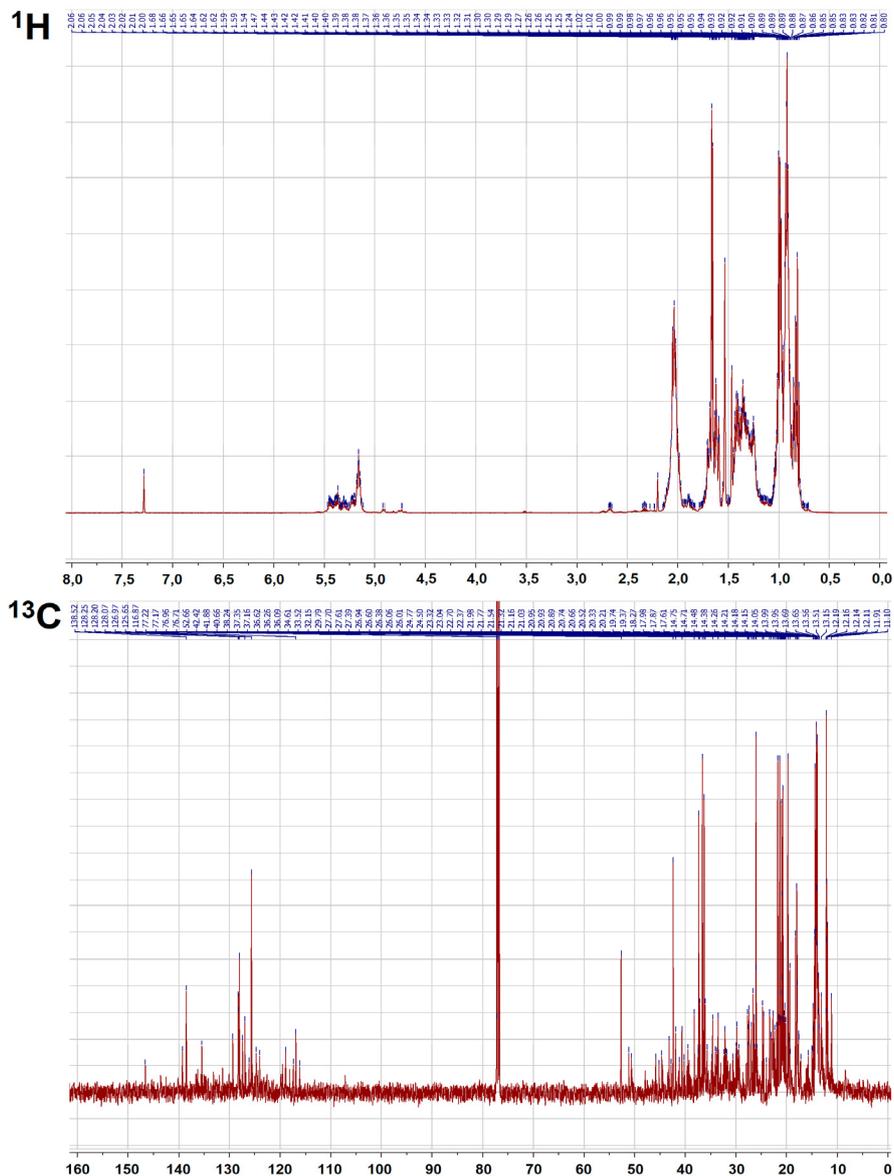


Рисунок 3.26 – Спектры ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C димеров пент-1-ена

Для более детального выявления структурных особенностей димеров пент-1-ена, они были прогидрированы (Рисунок 3.27) и изучены методом спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C , а также эксперимента DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), позволяющего различить сигналы четвертичных, метиновых, метиленовых и метильных атомов углерода в спектре

^{13}C . В спектрах эксперимента DEPT с углом импульса 135° сигналы метиновых CH и метильных CH_3 групп проявляются как положительные, сигналы метиленовых CH_2 групп проявляются как отрицательные, а атомы углерода без водорода не имеют сигнала.

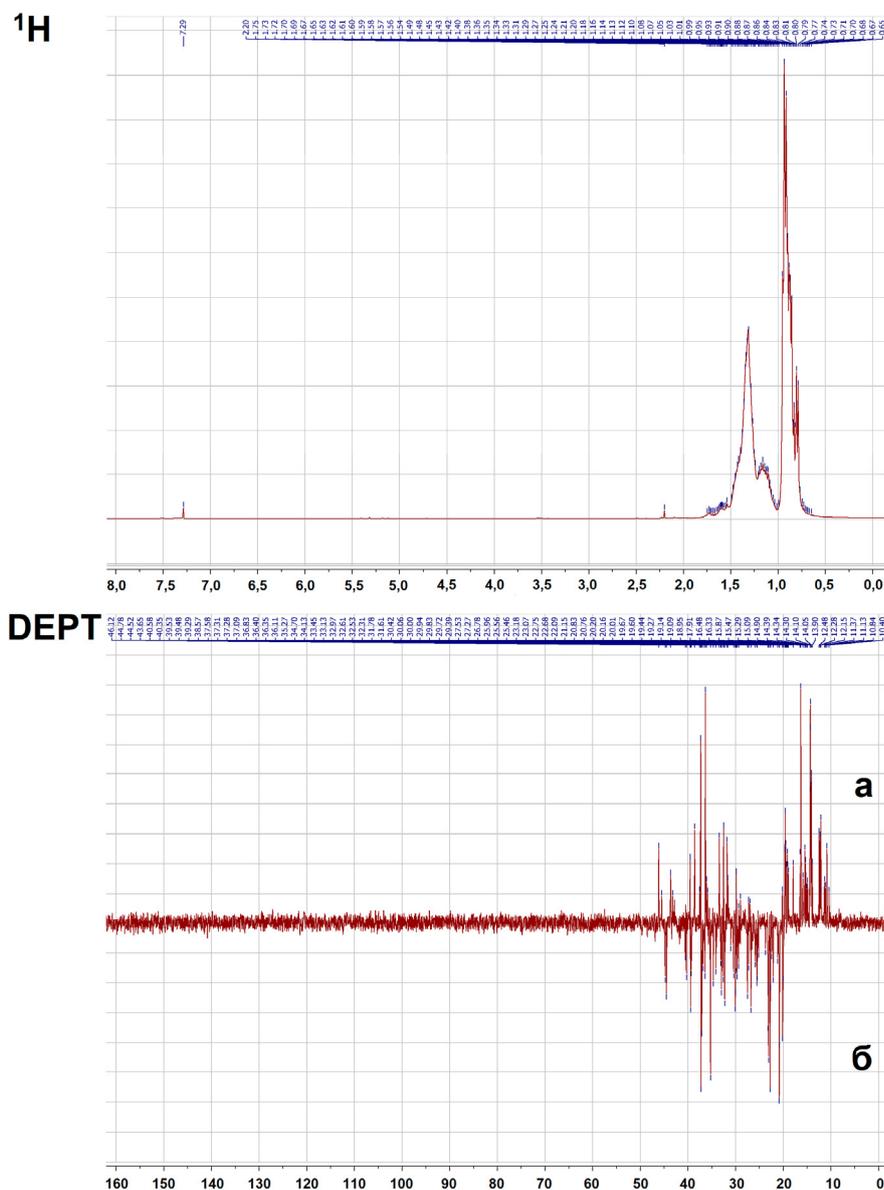


Рисунок 3.27 – Спектры ЯМР ^1H и DEPT 135 гидрированных димеров пент-1-ена, **а**, **б** – подспектры соответственно $\text{CH}+\text{CH}_3$ и CH_2

Анализ спектров ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и DEPT 135 по методике [186] позволил получить следующую информацию о структурных параметрах гидрированных олигомеров пент-1-ена: N_γ – концентрация атомов водорода в метильных группах

CH_3 (диапазон 0,5-1,0 м.д. на спектре ЯМР ^1H); H_β – концентрация атомов водорода в метиновых CH и метиленовых CH_2 группах (диапазон 1,0-2,0 м.д. на спектре ЯМР ^1H); CH_3 – концентрация атомов углерода в метильных группах (диапазон 5,0-25,0 м.д. на спектре ЯМР ^{13}C); CH_2 – концентрация атомов углерода в метиленовых группах (диапазон 17,0-50,0 м.д. на спектре ЯМР ^{13}C); CH – концентрация атомов углерода в метиновых группах (диапазон 25,0-65,0 м.д. на спектре ЯМР ^{13}C); $\text{C}_\text{ч}$ – концентрация четвертичных атомов углерода (диапазон 30-50 м.д. на спектре ЯМР ^{13}C).

Из-за малого содержания и низкой интенсивности сигналов определение количества четвертичных атомов углерода напрямую из спектра приводит к большой ошибке, поэтому их концентрацию в рамках данной методики определяли по следующей формуле:

$$\text{C}_\text{ч} = 0,5[\text{CH} + 2(\text{CH}_2 + \text{C}_\text{ч}) + 3\text{CH}_3 - \text{H/C}] \quad (11),$$

где CH , CH_3 – содержание CH , CH_3 -групп, соответственно;

$\text{CH}_2 + \text{C}_\text{ч}$ – содержание CH_2 и C суммарно;

H/C – соотношение атомов водорода к углероду.

На основании полученных данных о структурно-групповом составе гидрированных димеров пент-1-ена рассчитано число разветвленных участков углеводородной цепи (BS), число разветвлений ($\text{N}_\text{В}$) [185]:

$$\text{BS} = \text{N}_\text{C} (\text{C}_\text{ч} + \text{CH}) \quad (12)$$

$$\text{N}_\text{В} = \text{N}_\text{C} (2\text{C}_\text{ч} + \text{CH}) \quad (13)$$

где N_C – среднее число атомов углерода в молекуле;

$\text{C}_\text{ч}$, CH , – содержание C , CH -групп, соответственно.

Значения указанных параметров гидрированных димеров пент-1-ена, полученных на различных катализаторах, приведены в Таблице 3.23. Полученные результаты показывают, что структура образующихся олигомеров зависит от условий реакции, текстуры цеолитов, в том числе от размера и направления каналов в решетке цеолита, а также от наличия мезопористости.

Таблица 3.23 – Структурные характеристики гидрированных димеров пент-1-ена, полученные из спектров ЯМР ^{13}C , DEPT 135, ЯМР ^1H

Катализатор	CH_3	CH_2	CH	C_q	BS	N_B	$\text{H}_\gamma/\text{H}_\beta$
H-ZSM-12	0,37	0,47	0,16	0,00	1,6	1,6	0,99
H-Beta*	0,39	0,43	0,18	0,00	1,8	1,8	1,12
H-Beta	0,42	0,37	0,20	0,01	2,1	2,2	1,35
H-Y	0,39	0,43	0,17	0,01	1,8	1,9	1,14
H-Yh	0,39	0,43	0,17	0,01	1,8	1,9	1,14
NiNa-Yh	0,39	0,43	0,18	0,00	1,8	1,8	1,11
ASM	0,39	0,42	0,18	0,01	1,9	2,0	1,16

*Условия реакции олигомеризации: 150 °C, 20 мас.%, 5 ч, * – 110 °C, 20 мас.%, 5 ч*

Самой низкой разветвленностью характеризуются димеры пент-1-ена, синтезированные на цеолите H-ZSM-12, кристаллическая решетка которого образована одномерной системой каналов среднего размера. Полученные димеры представляют собой смесь моно- и ди-замещенных деканов. Наиболее разветвленные деканы образуются на цеолите H-Beta, обладающем трехмерной структурой широких каналов. В ряду исследованных катализаторов разветвленность увеличивается при переходе к широкопористым цеолитам с трехмерной системой каналов и мезопористым алюмосиликатам: H-ZSM-12 < H-Y \approx H-Yh < ASM < H-Beta. Образование более разветвленных структур можно объяснить тем, что изомеризация олигомеров протекает более активно на широкопористых цеолитах с трехмерной системой каналов/полостей и на мезопористых алюмосиликатах.

Димеры, полученные на Ni-модифицированном цеолите Yh с наиболее низкой концентрацией бренstedовских кислотных центров среди изученных образцов цеолитных катализаторов, характеризуются меньшей разветвленностью ($\text{H}_\gamma/\text{H}_\beta = 1,11$) по сравнению с димерами, полученными на цеолите H-Yh ($\text{H}_\gamma/\text{H}_\beta = 1,14$).

В Таблице 3.24 приведен перечень изомеров углеводородов $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, содержащихся в гидрированной фракции димеров пент-1-ена,

идентифицированных методом ГХ-МС с применением библиотек масс-спектров и индексов удерживания NIST.

Таблица 3.24 – Гидрированные димеры пент-1-ена, идентифицированные методом ГХ-МС

Структура	Индекс удерживания, I
2,2-Диметилоктан	915
2,6-Диметилоктан	920
3,6-Диметилоктан	928
3-Метил-5-этилгептан	939
2-Метил-3-этилгептан	941
3,4-Диэтилгексан	946
4-Этилоктан	952
5-Метилнонан	957
4-Метилнонан	960
2-Метилнонан	963
3-Этилоктан	964
3-Метилнонан	970
Декан	999

Структурные характеристики гидрированных тримеров пент-1-ена, полученных на различных катализаторах, рассчитанные по описанной выше методике, приведены в Таблице 3.25.

По результатам ЯМР-спектроскопии, на цеолите H-ZSM-12 образуются тримеры пентена с более линейной структурой: преимущественно моно- и ди-замещенные пентадеканы. Более разветвленные молекулы тримеров пентена получены на цеолитах с 3-хмерной канальной структурой, а также на мезопористых алюмосиликатах: исходя из индекса разветвленности N_B - это три-замещенные пентадеканы. Наиболее разветвленные соединения образуются на мезопористом алюмосиликате ASM: $N_B = 3,3$; $H_\gamma/H_\beta = 0,95$.

Таблица 3.25 – Структурные характеристики гидрированных тримеров пент-1-ена, полученные из спектров ЯМР ^{13}C , DEPT 135, ЯМР ^1H

Катализатор	CH_3	CH_2	CH	C_q	BS	N_B	$\text{H}_\gamma/\text{H}_\beta$
H-ZSM-12	0,25	0,64	0,10	0,01	1,7	1,8	0,57
H-Beta*	0,31	0,53	0,15	0,01	2,4	2,6	0,82
H-Beta	0,34	0,48	0,16	0,02	2,7	3,0	0,91
H-Y	0,34	0,47	0,17	0,02	2,9	3,2	0,93
H-Yh	0,34	0,48	0,16	0,02	2,7	3,0	0,90
NiNa-Yh	0,33	0,50	0,15	0,02	2,6	2,9	0,90
ASM	0,34	0,46	0,18	0,02	3,0	3,3	0,95

Условия реакции олигомеризации: 150°C, 20 мас.%, 5 ч, * – 110°C, 20 мас.%, 5 ч

Меньшая разветвленность тримеров, полученных на иерархическом цеолите H-Yh ($\text{H}_\gamma/\text{H}_\beta = 0,90$), по сравнению с тримерами, полученными на микропористом H-Y, вероятно, объясняется улучшенной диффузией в иерархическом цеолите H-Yh, в результате которой изомеризация димеров протекает в меньшей степени.

Установлено, что уменьшение температуры проведения реакции способствует образованию олигомеров пентена с более низкой разветвленностью. Так, соотношение $\text{H}_\gamma/\text{H}_\beta$ димеров, полученных на H-Beta при 110 °C – 1,12, а при 150 °C – 1,35 (Таблица 3.24). Аналогично, для тримеров: соотношение $\text{H}_\gamma/\text{H}_\beta$ при 110 °C – 0,82, а при 150 °C – 0,91 (Таблица 3.25).

3.5 Структурные характеристики олигомеров изоамиленов

Химическую структуру олигомеров изоамиленов изучали на примере гидрированных димеров и тримеров.

В спектрах ЯМР ^1H (Рисунок 3.28) гидрированных димеров изоамиленов наблюдается высокая интенсивность сигналов протонов $-\text{CH}_3$ групп (в области 0,70-1,1 м.д.) и протонов метильных групп $-\text{CH}_3$ при олефиновой двойной связи (в области 1,40-1,80 м.д.). Сигналы протонов алифатических $-\text{CH}-$ и $-\text{CH}_2-$ групп в

β -положении относительно двойной связи (1,10-1,40 м.д.) и в α -положении (1,80-2,20 м.д.) присутствуют в небольшом количестве. В области 4,50-5,75 м.д. наблюдаются сигналы протонов двойной связи олефинов $C=C$, часть из которых относится к сигналам внешней двойной связи $>C=CH_2$ (4,50-5,00 м.д.). Слабые сигналы в области 6,50-7,30 м.д. и 2,10-3,00 м.д. характеризуют протоны ароматических колец и алкильных заместителей в кольце. Как и в случае димеров пент-1-ена, вид 1H и ^{13}C ЯМР спектров димеров изоамиленов указывает на то, что данные соединения представляют собой алкены.

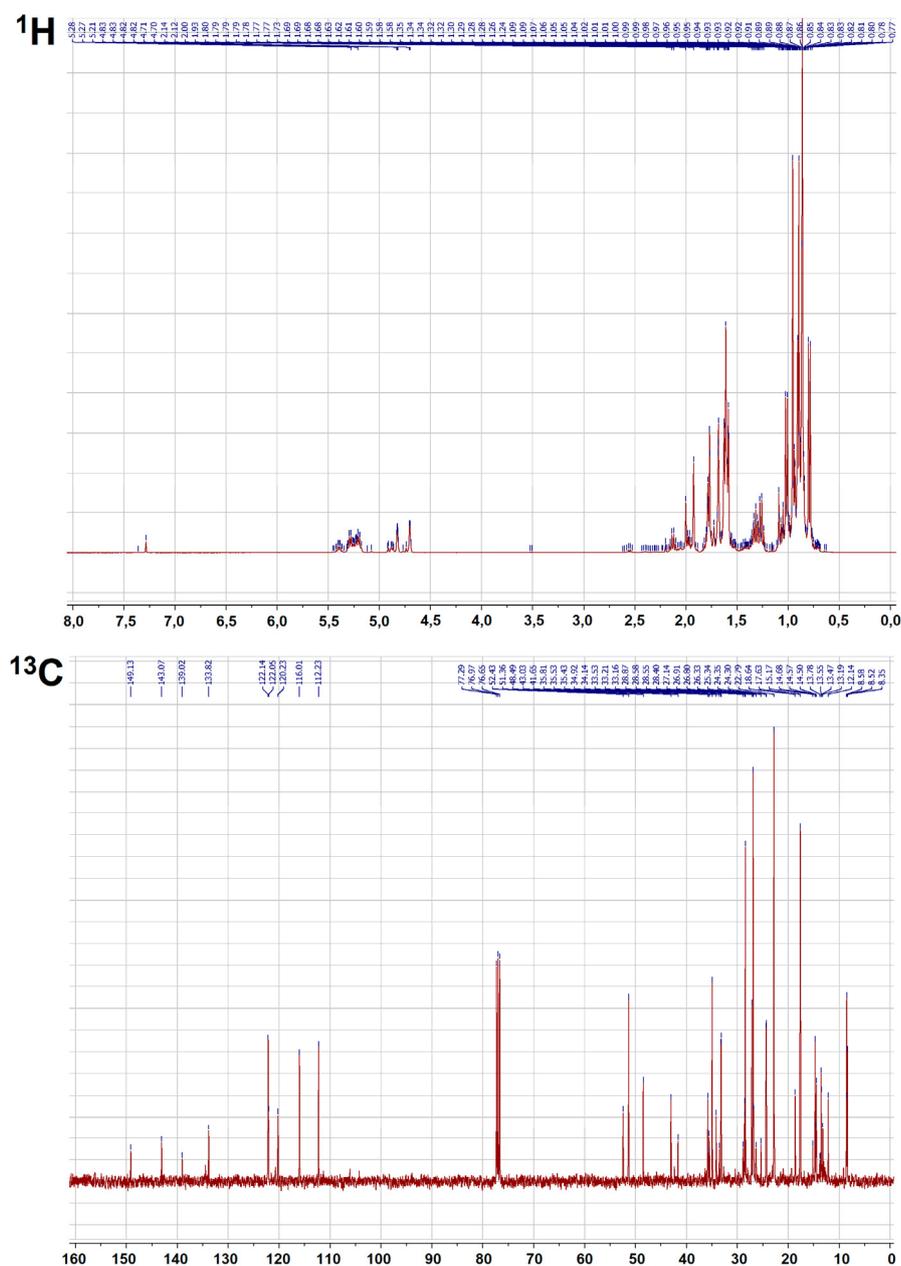


Рисунок 3.28 – Спектры ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C гидрированных димеров изоамиленов

Структурные параметры гидрированных димеров изоамиленов, полученные при помощи количественной ^{13}C и ^1H ЯМР спектроскопии, приведены в Таблице 3.26.

Таблица 3.26 – Структурные характеристики гидрированных димеров изоамиленов, полученные из спектров ЯМР ^{13}C , DEPT 135, ЯМР ^1H

Катализатор	CH_3	CH_2	CH	C_q	BS	N_B	$\text{H}_\gamma/\text{H}_\beta$
H-Beta	0,55	0,18	0,17	0,09	2,6	3,5	3,08
H-Y	0,56	0,17	0,18	0,09	2,7	3,6	3,25
H-Yh	0,55	0,19	0,17	0,09	2,6	3,5	2,94
H-Yh*	0,54	0,21	0,16	0,09	2,5	3,4	2,86
ASM	0,54	0,21	0,16	0,09	2,5	3,4	2,78

Условия реакции олигомеризации: 60°C , 20 мас.%, 5 ч, * – 110°C , 20 мас.%, 5 ч

Молекулы гидрированных димеров изоамиленов характеризуются высокой разветвленностью и представляют собой преимущественно три- и тетразамещенные изодекананы. Различие в разветвленности димеров, полученных на ряде катализаторов при одинаковых условиях, можно объяснить разной их активностью. Например, ранее авторы работ [16, 197] установили, что энергия активации образования 2,3,4,4-тетраметилгекс-1-ена и 3,4,4,5-тетраметилгекс-2-ена ниже, чем энергия активации образования 3,5,5-триметилгепт-2-ена. Исходя из приведенных в Таблице 3.26 данных, соотношение $\text{H}_\gamma/\text{H}_\beta$ возрастает в ряду $\text{ASM} < \text{H-Yh} < \text{H-Beta} < \text{H-Y}$, следовательно, в димерных фракциях, полученных на микропористых цеолитах H-Beta и H-Y, содержится меньше 3,5,5-триметилгепт-2-ена, чем во фракциях изодеканов, полученных на более активных катализаторах – иерархическом H-Yh и мезопористом алюмосиликате ASM.

На примере цеолита H-Yh изучено влияние температуры на структуру образующихся димеров (Таблица 3.27). Показано, что при более высокой температуре олигомеризации (110°C) образуются менее разветвленные молекулы изодеценнов. Для гидрированных димеров (изодеканов), полученных из деценнов, синтезированных при 110°C , соотношение $\text{H}_\gamma/\text{H}_\beta$ составляет 2,86, а при 60°C – 2,94.

Перечень изомеров $C_{10}H_{22}$, содержащихся во фракции димеров изоамиленов после гидрирования, которые были обнаружены методом ГХ-МС, приведен в Таблице 3.28.

Таблица 3.27 – Гидрированные димеры изоамиленов, идентифицированные методом ГХ-МС

Структура	Индекс удерживания, I
3,3,5-Триметилгептан	908
2,2,3,4-Тетраметилгексан	913
2,6-Диметилоктан	920
2,3,4,4-Тетраметилгексан	935
2,3,3,4-Тетраметилгексан	949

В Таблице 3.28 приведены структурные характеристики гидрированных тримеров изоамиленов, рассчитанные с помощью методов количественной ^{13}C и 1H ЯМР спектроскопии.

Таблица 3.28 – Структурные характеристики гидрированных тримеров изоамиленов, полученные из спектров ЯМР ^{13}C , DEPT 135, ЯМР 1H

Катализатор	CH_3	CH_2	CH	C_q	BS	N_B	H_γ/H_β
H-Beta	0,51	0,24	0,13	0,12	3,8	5,6	2,45
H-Y	0,50	0,25	0,15	0,11	3,9	5,6	2,31
H-Yh	0,49	0,26	0,14	0,11	3,8	5,4	2,22
H-Yh*	0,49	0,26	0,15	0,10	3,8	5,3	2,18
ASM	0,50	0,24	0,15	0,11	3,8	6,0	2,19

Условия реакции олигомеризации: 60°C, 20 мас.%, 5 ч, * – 110°C, 20 мас.%, 5 ч

Установлено, что гидрированные тримеры изоамиленов являются преимущественно алифатическими пять- и шесть-замещенными изопентадеканами. Наблюдаемое уменьшение разветвленности при увеличении температуры и при переходе от менее активных микропористых цеолитов H-Beta

и H-Y к более активным иерархическому цеолиту H-Yh и мезопористому алюмосиликату ASM, предположительно объясняются теми же факторами, которые описаны выше для димеров изоамиленов.

Выводы по главе 3

Максимальную активность в олигомеризации олефинов C₅ проявили широкопористые цеолиты H-Y, H-Beta и H-MOR. Наименее активным в аналогичных условиях оказался среднепористый цеолит H-ZSM-5. Селективность образования олигомеров $n \geq 3$ максимальна на широкопористых цеолитах с трехмерной пористой системой, высокой концентрацией кислотных центров H-Beta, H-Y и уменьшается в ряду: H-Beta > H-Y > H-MOR > H-ZSM-5 > H-ZSM-12.

При изучении олигомеризации пентенов в присутствии иерархических цеолитов и мезопористых аморфных алюмосиликатов установлено, что указанные катализаторы проявляют высокую активность в синтезе олигомеров олефинов C₅ и обеспечивают получение олигомеров с высоким выходом: 95–99 % олигомеризации пент-1-ена и 80–90 % в олигомеризации изоамиленов.

Олигомеры, полученные на иерархических цеолитах и мезопористых алюмосиликатах, характеризуются более высоким содержанием олигомеров $n \geq 3$, чем полученные на микропористых цеолитных катализаторах.

Существенным преимуществом исследованных микро-мезо-, микро-мезо-макро- и мезопористых образцов катализатора перед микропористыми цеолитами является более длительный срок стабильной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследована олигомеризация олефинов C_5 в присутствии цеолитов с микро- и иерархической (микро-мезо, микро-мезо-макро-) пористой структурой, а также аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM. Разработаны эффективные способы олигомеризации пент-1-ена и фракции изоамиленов с выходами олигомеров до 99%.
2. Среди микропористых цеолитных катализаторов наиболее активны в олигомеризации как пентена-1, так и изопентенов, широкопористые цеолиты H-Y, H-Beta с высокой концентрацией сильных кислотных центров, на которых выход олигомеров с числом мономерных звеньев от 2 до 6 достигает 75–80 %. Среднепористые цеолиты (H-ZSM-5) или цеолиты с одномерной системой каналов (H-MOR, H-ZSM-12) менее активны в реакции и позволяют синтезировать, в основном, димеры пентенов. Показано, что трехмерная канальная структура цеолита способствует получению высокоразветвленных олигомеров пентена.
3. Исследование каталитических свойств образцов микро-мезопористых цеолитов H-Beta(1-3) в олигомеризации пент-1-ена показало, что выход олигомеров пентена зависит, главным образом, от кислотности катализаторов и уменьшается симбатно снижению концентрации кислотных центров в следующем ряду: H-Beta (33%)>H-Beta-1 (30%)>H-Beta-3 (20%)>H-Beta-2 (6%) (110 °C, 10% мас., 5 ч). Микро-мезопористые образцы позволяют получать более высокомолекулярные олигомеры и более стабильны.
4. Сравнение каталитических свойств микропористого и иерархического цеолитов Y в олигомеризации олефинов C_5 показало более высокую эффективность цеолита H-Yh, на котором выход олигомеров пентена достигает 93% (на цеолите H-Y – 74%), а олигомеров изоамиленов – 82% (на цеолите H-Y – 80%). В составе олигомеров, полученных на иерархическом катализаторе, выше содержание олигомеров $n \geq 3$: в олигомеризации пент-1-ена – 31% (H-Yh) и 24% (H-Y); в олигомеризации изоамиленов – 13% (H-Yh) и 8% (H-Y).

5. Создание дополнительной мезопористости в гранулированном иерархическом цеолите H-Yh с помощью ультрастабилизации и последующей кислотной обработки приводит к повышению активности и стабильности катализатора в олигомеризации пент-1-ена, а также расширению состава олигомеров.

6. Среди никель-содержащих образцов самыми активным катализатором показал себя NiNa-Yh, полученный из Na-Yh ионным обменом в растворе нитрата никеля: конверсия в олигомеризации пент-1-ена составляла 100%, а селективность образования олигомеров $n \geq 3$ – 35% при 150 °С, 10 мас.% катализатора; в олигомеризации изоамиленов конверсия – 96%, селективность образования олигомеров $n \geq 3$ – 22% при 60 °С, 20 мас.% катализатора. Катализаторы NiO/Na-Yh, полученные пропиткой раствором нитрата никеля и последующей прокалкой, проявили крайне низкую активность в олигомеризации олефинов C₅.

7. При изучении олигомеризации пентенов (пент-1-ена, изоамиленов) в присутствии аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM установлено, что указанные каталитические системы обеспечивают получение олигомеров с высоким выходом: 94% при олигомеризации пент-1-ена и 76% в олигомеризации изоамиленов. Увеличение мольного отношения SiO₂/Al₂O₃ алюмосиликата с 20 до 80 приводит к уменьшению степени превращения пент-1-ена и изоамиленов и увеличению выхода димеров. На алюмосиликатах ASM были получены наиболее разветвленные олигомеры пентена.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ММР – молекулярно-массовое распределение

ТПО – термopаровая обработка

РФА – рентгенофазовый анализ

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТПД – термопрограммированная десорбция

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера

БДХ – метод Баррета-Джойнера-Халенды

ГХ – газовая хроматография

ГЖХ – газожидкостная хроматография

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ИК – оптическая спектроскопия в инфракрасной области

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

DEPT – distortionless enhancement by polarization transfer

СК – степень кристалличности

ПК – продукты крекинга

ОПК – олигомеры продуктов крекинга

БКЦ – бренстедовские кислотные центры

ЛКЦ – льюисовские кислотные центры

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hou, X. L. *Advances in Refining Technology in China* / X. L. Hou // China Petrochemical Press.– 1997.– V.12-25.– Pp. 68-78.
2. Swaty, T. E. *Global refining industry trends: the present and future: Refining developments* / T. E. Swaty // Hydrocarbon Process.– 2005.– V.84.– №9.– Pp. 35-46.
3. Bellussi, G. *Industrial potential of zeolites* / G. Bellussi, A. Carati, R. Millini // Zeolites and Catalysis: Synthesis Reactions and Applications.– Weinheim: Wiley-VCH, 2010.– Pp. 461–462.
4. Брагинский, О. Б. *Нефтегазовый комплекс мира* / О. Б. Брагинский.– М: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2006.– 640 с.
5. De Klerk, A. *Refining of Fischer–Tropsch syncrude: lessons from the past* / A. de Klerk // *Advances in Fischer–Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis*.– Boca Raton: Taylor & Francis, 2009.– Pp. 331–364.
6. De Klerk, A. *What Can We Do with Fischer–Tropsch Products?* / A. de Klerk, P.M. Maitlis // *Greener Fischer–Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*.– Weinheim: Wiley-VCH, 2013.– Pp. 81–105.
7. Mark, E. D. *The Fischer–Tropsch (FT) Synthesis Processes* / E. D. Mark // *Handbook of Heterogeneous Catalysis*.– Weinheim: Wiley-VCH, 2008.– Pp. 2965–2994.
8. Тополук, Ю.А. *Использование синтетических бензиновых фракций в процессах получения продуктов нефтехимического синтеза* / Ю.А. Тополук, А.И. Нехаев // *НефтеГазХимия*.– 2019.– №1.– С. 11–18.
9. Aitani, A. *Catalytic Upgrading of Light Naphtha to Gasoline Blending Components: A Mini Review* / A. Aitani, M. N. Akhtar, S. Al-Khattaf, Y. Jin, O. Koseoglo, M. T. Klein. // *Energy Fuels*.– 2019.– V.33.– Pp. 3828–3843.
10. Schmidt, R. *Oligomerization of C5 olefins in light catalytic naphtha* / R. Schmidt, M. B. Welch, B. B. Randolph // *Energ. Fuel*.– 2008.– V.22.– Pp. 1148-1155.

11. Rock, K. L. C5 olefins. The new refinery challenge. / K. L. Rock, T. de Cardenas, L. Fornoff. // Fuel Reformul.– 1992.– V.13.– Pp. 42–48.
12. Simpson, D. J. Hydrocarbon reactivity and ozone formation in Europe / D. J. Simpson // Atmosph. Chem.– 1995.– V.20.– №2.– Pp 163–177.
13. Dunker, A. M. Photochemical Modeling of the Impact of Fuels and Vehicles on Urban Ozone Using Auto/Oil Program Data / A. M. Dunker, R. E. Morris, A. K. Pollack, C. H. Schleyer, G. Yarwood // EnViron. Sci. Technol.– 1996.– V.30.– №3.– Pp. 787–801.
14. Rossini, S. The impact of catalytic materials on fuel reformulation / S. Rossini // Catal. Today.– 2003.– V.77.– Pp. 467–484.
15. Kitchaiya, P. Ethers from Ethanol. 2. Reaction Equilibria of Simultaneous tert-Amyl Ethyl Ether Synthesis and Isoamylene Isomerization / P. Kitchaiya, R. Datta // Ind. Eng. Chem. Res.– 1995.– V.34.– №4.– Pp. 1092–1101.
16. Cruz, V. J. Acid ion-exchange resins catalysts for the liquid-phase dimerization/etherification of isoamylenes in methanol or ethanol presence / V. J. Cruz, F. Cunill, J. F. Izquierdo, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité // Reactive and Functional Polymers.– 2005.– V.65.– Pp. 149-160.
17. Sims, S. Methaforming produces gasoline from naphtha and methanol at 1/3 the current cost / S. Sims // AIChE Annual Meeting.– Pittsburgh, 2018.– URL: <https://www.aiche.org/conferences/aiche-annual-meeting/2018/proceeding/paper/142a-methaforming-produces-gasoline-naphtha-and-methanol-13-current-cost>
18. Bauer, J. Industrial Isomerization / J. Bauer, F. Xu, P. Bogdan, G. Gajda // In Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.– Pp. 505-533.
19. Yasakova, E. A. Tendency of isomerization development in Russia and foreign countries / E. A. Yasakova, A. V. Sitdikova // Oil Gas Bus.– 2010.– №1.– URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/eng/authors/Yasakova/Yasakova_1e.pdf
20. Pat. 5629466 US. Method for removing amylenes from gasoline and alkylating such amylenes and other olefins while minimizing synthetic isopentane production / Randolph, B. B.; Phillips Petroleum Co // field 23.03.1995; patented 03.05.1997.

21. Хакимуллин, Р.Р. Получение изопрена путем дегидрирования изопентана и изоамилена / Р. Р. Хакимуллин, А. А. Назаров, С. А. Вилохин // Вестник Казанского технологического университета.– 2012.– Т. 15.– С. 154-156.
22. Касьянова, Л.З. Синтез изопрен-мономера методом двухстадийного дегидрирования изопентана / Л. З. Касьянова, Р. Р. Даминев, А. А. Исламутдинова // Башкирский химический журнал.– 2012.– Т. 19.– С. 205-207.
23. Pat. 103030506 CN. Method for producing propylene by virtue of disproportionating of amylenes / X. Dong , L. Su, D. ing; China Petroleum and Chemical Corp, Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology // filed 29.09.2011; patented 10.04.2013.
24. Pat. 4346237 US. Branched ketones and their organoleptic uses / R. M. Boden; International Flavors and Fragrances Inc // filed 08.05.1981; patented 24.08.1982.
25. Pat. 4357247 US. Aliphatic C11-branched chain aldehydes and alcohols and uses thereof in augmenting or enhancing the aroma of perfumes, colognes and/or perfumed articles / R. M. Boden, J. H. Geiger, Jr.; International Flavors and Fragrances Inc // filed 12.02.1981; patented 02.11.1982.
26. O'Connor, C. T. The oligomerization of C₄ alkenes over cationic exchange resins / C. T. O'Connor, M. Kojima, W. K. Schumann // Appl. Catal.– 1985.– V.16.– Pp. 193-207.
27. Marchionna, M. Light olefins dimerization to high quality gasoline components / M. Marchionna, M. Di Girolamo, R. Patrini // Catal. Today.– 2001.– V.65.– Pp. 397-403.
28. Kaufmann, T. G. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels / T. G. Kaufmann, A. Kaldor, G. F. Stuntz, M. C. Kerby, L. L. Ansell // Catal. Today.– 2000.– V.62.– Pp. 77-90.
29. Antunes, B. M. Alkenes oligomerization with resin catalysts / B. M. Antunes, A. E. Rodrigues, Z. Lina, I. Portugal, C. M. Silva // Fuel Processing Technology.– 2015.– V.138. Pp. 86–99.

30. Muraza, O. Maximizing Diesel Production through Oligomerization: A Landmark Opportunity for Zeolite Research / O. Muraza // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 2015.– V.54.– Pp. 781–789.
31. Granollers, M. Isoamylene Trimerization in Liquid-Phase over Ion Exchange Resins and Zeolites / M. Granollers, J. F. Izquierdo, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité, R. Bringué, F. Cunill // *Industrial And Engineering Chemistry Research.*– 2010.– V.49. - №8.– Pp. 3561-3570.
32. Kulkarni, A. Selectivity for dimers in pentene oligomerization over acid zeolites / A. Kulkarni, A. Kumar, A. S. Goldman, F. E. Celik. // *Catalysis Communications.*– 2016.– V.75.– Pp. 98-102.
33. Pat. 4335009 US. Mixture of aliphatic C10-branched olefin epoxides and their organoleptic use in augmenting or enhancing the aroma of perfumes and/or articles / R. M. Boden, L. Dekker, F. L. Schmitt, L. Van, G. Augustinus; International Flavors and Fragrances Inc // field 09.10.1980; patented 15.06.1982.
34. Pat. 4374053 US. Unsaturated aldehydes and their organoleptic uses / P. T. Klemarczyk, R. P. Belko, R. M. Boden; International Flavors and Fragrances Inc // field 17.09.1981; patented 15.02.1983.
35. Pat. 4390462 US. Aliphatic branched olefin dioxolanes, dithiolanes, and oxathiolanes and their uses in augmenting or enhancing the aroma and/or taste of consumable materials / R.M. Boden; International Flavors and Fragrances Inc // field 19.11.1981; patented 28.06.1983.
36. Энтелис, С. Реакционноспособные олигомеры / С. Г. Энтелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузаев.– М: Химия, 1985.– 304 с.
37. Jan, D. Y. Y. Processes on industrial C–C bond formation / D. Y. Y. Jan, P.T. Barger // *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis.* Weinheim: Wiley-VCH, 2010.– Pp. 505–533.
38. Granollers, M. Kinetic study of methyl-butenes dimerization and trimerization in liquid-phase over a macroreticular acid resin / M. Granollers, J. F. Izquierdo, C. Fité, F. Cunill. // *Chemical Engineering Journal.*– 2013.– V.234.– Pp. 266–275.

39. Skupinska, J. Oligomerization of alpha-olefins to higher oligomers / J. Skupinska // *Chem. Rev.*– 1991.– V.91.– Pp. 613–648.
40. Peratello, S. Olefins oligomerization: thermodynamics and kinetics over a mesoporous silica–alumina / S. Peratello, M. Molinari, G. Bellussi, C. Perego // *Catalysis Today.*– 1999.– V.52.– №2–3.– Pp. 271-277.
41. Quann, R. J. Chemistry of Olefin Oligomerization over ZSM-5 Catalyst / R. J. Quann, L. A. Green, S. A. Tabak, F. J. Krambeck // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 1988. V.27.– Pp. 565-570.
42. Bellussi, G. Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel / G. Bellussi, F. Mizia, V. Calemma, P. Pollesel, R. Millini // *Microporous and Mesoporous Materials.*– 2012.– V.164.– Pp. 127–134.
43. Britovsek, G. J. P. Ethylene Oligomerization beyond Schulz–Flory Distributions / G. J. P. Britovsek, R. Malinowski, D. S. McGuinness, J. D. Nobbs, A. K. Tomov, A. W. Wadsley, C. T. Young // *ACS Catal.*– 2015.– V.5.– №11.– Pp. 6922–6925
44. Flory, P. J. Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers / P. J. Flory // *J. Am. Chem. Soc.*– 1936.– V.58.– Pp. 1877.
45. Britovsek, G. J. P. Iron-Catalyzed Polyethylene Chain Growth on Zinc: Linear α -Olefins with a Poisson Distribution / G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, P. J. Maddox, M. van Meurs. // *Angew. Chem. Int. Ed.*– 2002.– V.41.– №3.– Pp. 489-491.
46. Nicholas, C. P. Applications of light olefin oligomerization to the production of fuels and chemicals / C. P. Nicholas // *Applied Catalysis A, General.* 2017. V.543.– Pp. 82–97.
47. Corma, A. Oligomerization of alkenes / A. Corma, S. Iborra // *Catalysts for Fine Chemical Synthesis Microporous and Mesoporous Solid Catalysts.*– New York: John Wiley & Sons, 2006. Pp. 125–136.
48. O'Connor, C. T. Oligomerization / C. T. O'Connor // *Handbook of Heterogeneous Catalysis.* Weinheim: Wiley-VCH, 2008.– Pp. 2854–2863

49. Kustov, L. M. Study of ethylene oligomerization on Brønsted and Lewis acidic sites of zeolites using diffuse reflectance IR spectroscopy / L. M. Kustov, V. Y. Borovkov, V. B. Kazanskii // *Stud. Surf. Sci. Catal.*– 1984.– V.18.– Pp. 241–247.
50. Van Bokhoven, J. A. Local structure of the zeolitic catalytically active site during reaction / J. A. van Bokhoven, A. M. J. Van der Eerden, R. Prins // *J. Am. Chem. Soc.*– 2004.– V.126.– Pp. 4506–4507.
51. Boronat, M. Reaction Intermediates in Acid Catalysis by Zeolites: Prediction of the Relative Tendency To Form Alkoxides or Carbocations as a Function of Hydrocarbon Nature and Active Site Structure / M. Boronat, P. M. Viruela, A. Corma // *J. Am. Chem. Soc.*– 2004.– V.126.– Pp. 3300–3309.
52. Van Speybroeck, V. Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry / V. Van Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier, R. G. Bell, C. R. A. Catlow. // *Chem. Soc. Rev.*– 2015.– V.44.– Pp. 7044-7111.
53. Cnudde, P. How Chain Length and Branching Influence the Alkene Cracking Reactivity on H-ZSM-5 / P. Cnudde, K. De Wispelaere, L. Vanduyfhuys, R. Demuynck, J. Van der Mynsbrugge, M. Waroquier, V. Van Speybroeck. // *ACS Catal.*– 2018.– V.8.– Pp. 9579–9595.
54. Bhan, A. DFT Investigation of Alkoxide Formation from Olefins in H-ZSM-5 / A. Bhan, Y. V. Joshi, W. N. Delgass, K. T. Thomson // *J. Phys. Chem. B.*– 2003.– V.107.– Pp. 10476–10487.
55. Svelle, S. Theoretical Investigation of the Dimerization of Linear Alkenes Catalyzed by Acidic Zeolites / S. Svelle, S. Kolboe, O. Swang // *J. Phys. Chem. B.*– 2004.– V.108.– Pp. 2953–2962.
56. Wang, W. Reactivity of Surface Alkoxy Species on Acidic Zeolite Catalysts / W. Wang, M. Hunger // *Acc. Chem. Res.*– 2008.– V.41.– Pp. 895–904.
57. Sarazen, M. L. Catalysis on Solid Acids: Mechanism and Catalyst Descriptors in Oligomerization Reactions of Light Alkenes / M. L. Sarazen, E. Doskocil, E. Iglesia // *J. Catal.*– 2016.– V.344.– Pp. 553–569.
58. Tuma, C. Protonated Isobutene in Zeolites: Tert-Butyl Cation or Alkoxide? / C. Tuma, J. Sauer // *Angew. Chem.*– 2005.– V.117.– Pp. 4847–4849.

59. Nguyen, C. M. Isobutene Protonation in H-FAU, H-MOR, H-ZSM-5, and H-ZSM-22 / C. M. Nguyen, B. A. De Moor, M.-F. Reyniers, G. B. Marin // *J. Phys. Chem. C.*– 2012.– V.116.– Pp. 18236–18249.
60. Dai, W. Identification of Tert-Butyl Cations in Zeolite H-ZSM-5: Evidence from NMR Spectroscopy and DFT Calculations / W. Dai, C. Wang, X. Yi, A. Zheng, L. Li, G. Wu, N. Guan, Z. Xie, M. Dybala, M. Hunger // *Angew. Chem., Int. Ed.*– 2015.– V.54.– Pp. 8783–8786.
61. Hajek, J. On the Stability and Nature of Adsorbed Pentene in Brønsted Acid Zeolite HZSM-5 at 323 K / J. Hajek, J. Van der Mynsbrugge, K. De Wispelaere, P. Cnudde, L. Vanduyfhuys, M. Waroquier, V. Van Speybroeck // *J. Catal.*– 2016.– V.340.– Pp. 227–235.
62. Kofke, T. J. G. A temperature-programmed desorption study of olefin oligomerization in H-ZSM-5 / T. J. G. Kofke, R. J. Gorte // *J. Catal.*– 1989.– V.115.– Pp. 233–243.
63. Chen, C. S. H. Shape-selective oligomerization of alkenes to near-linear hydrocarbons by zeolite catalysis / C. S. G. Chen, R. F. Bridger // *J. Catal.*– 1996.– V.161.– Pp. 687–693.
64. Van den Berg, J. P. Low-temperature oligomerization of small olefins on zeolite H-ZSM-5. An investigation with high-resolution solid-state carbon-13 NMR / J. P. Van den Berg, J. P. Wolthuizen, A. D. H. Clague, G. R. Hays, R. Huis, J. H. C. Van Hooff // *J. Catal.*– 1983.– V.80.– Pp. 130–138.
65. Martens, J. A. Conceptual Background for the Conversion of Hydrocarbons on Heterogeneous Acid Catalysts / J. A. Martens, P. A. Jacobs // *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis.*– Van Nostrand Rein hold: New York.– 1990.– Pp. 52-109.
66. Demuth, T. Catalytic isomerization of 2-pentene in H-ZSM-22—A DFT investigation / T. Demuth, X. Rozanska, L. Benco, J. Hafner, R. A. van Santen, H. Toulhoat // *Journal Of Catalysis.*– 2003.– V.214.– Pp. 68-77.

67. Santilli, D. S. Hydrocarbon Reaction Mechanisms / D. S. Santilli, B. C. Gates // Handbook of Heterogeneous Catalysis.– Weinheim: Wiley-VCH, 2008.– Pp. 1624–1636.
68. Saunders, W. H., Jr. Mechanisms of Elimination Reactions / W. H. Saunders, Jr., A. F. Cockerill.– New York: John Wiley & Sons, 1973.– 641 p.
69. Brouwer, D. M. The Mechanism of Double-Bond Isomerization of Olefins on Solid Acids / D. M. Brouwer // Journal Of Catalysis.– 1962.– V.1.– Pp. 22-31.
70. Guo, Y.-H. Catalytic isomerization of 1-pentene to cis-2-pentene over zeolites: A quantum mechanical study / Y.-H. Guo, M. Pu, H.-F. Li, L.-Y. Liu, B.-H. Chen // Materials Chemistry and Physics.– 2007.– V.106.– Pp. 394–398.
71. Brouwer, D. M., Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes / D. M. Brouwer // NATO ASI Ser. E, №. 39.– Alphen aan den Rijn: Sijthoff and Noordhoff. 1980, p. 137-160
72. Buchanan, J. S. Reactions of Model Compounds over Steamed ZSM-5 at Simulated FCC Reaction Conditions / J. S. Buchanan // Appl. Catal.– 1991.– V.74.– Pp.83–94.
73. Corma, A. Current Views on the Mechanism of Catalytic Cracking / A. Corma, A. V. Orchillés // Microporous Mesoporous Mater.– 2000.– V.35–36.– Pp. 21–30.
74. Noh, G. Isomerization and β -scission reactions of alkanes on bifunctional metalacid catalysts: Consequences of confinement and diffusional constraints on reactivity and selectivity / G. Noh, Z. Shi, S. I. Zones, E. Iglesia // Journal of Catalysis.– 2018.– V.368.– Pp. 389–410.
75. Pines, H. The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversion / H. Pines.– New York: Academic Press, New York, 1981.– 320 p.
76. White, J. L. In Situ solid-state NMR investigation of cracking reactions on zeolite HY / J. L. White, N. D. Lazo, B. R. Richardson, J. F. Haw // J. Catal.– 1990.– V.125.– Pp. 260-263.
77. Rozanska, X. Theoretical Study Of Reactions Catalyzed By Acidic Zeolite / X. Rozanska, R. A. van Santen, F. Hutschka // Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis.– Alphen aan den Rijn: Kluwer Academic Publishers, 2001.– Pp. 1-28.

78. Schmerling, L. The Mechanism of the Polymerization of Alkenes / L. Schmerling, V. N. Ipatieff // *Adv. Catal.*– 1950.– V.2.– Pp. 21-80.
79. Пат. 2136642 RU. Способ получения тримеров и тетрамеров пропилена / Н.Т. Амирова, А.Ш. Зиятдинов, О.В. Софронова, Ф.Р. Габдельхатов, Р.Х. Галимов, Р.Ш. Хисаев, Ш.К. Шакиров; ОАО "Нижнекамскнефтехим" // заявл. 21.08.1998; опубл. 10.09.1999.
80. Пат. 2161600 RU. Способ получения тримеров и тетрамеров пропилена / А.Ш. Зиятдинов, И.Ф. Назмиева, Р.Х. Галимов, О.В. Софронова, Н.Т. Амирова, Ф.Р. Габделахатов, Ф.М. Садриева, Н.А. Софронова; ОАО "Нижнекамскнефтехим" // заявл. 12.01.2000; опубл. 10.01.2001.
81. Пат. 2255081 RU. Способ получения тримеров и тетрамеров пропилена / В.М. Бусыгин, Х.Х. Гильманов, Л.В. Мальцев, Н.Р. Гильмутдинов, А.Ш. Зиятдинов, Р.Ш. Хисаев, О.В. Софронова, И.Ф. Назмиева, Р.Х. Галимов, Ш.К. Шакиров, Ф.Р. Габделахатов, Н.Т. Амирова; ОАО "Нижнекамскнефтехим" // заявл. 18.03.2004; опубл. 27.06.2005.
82. Лавренов, А. В. Гетерогенная олигомеризация легких алкенов: 80 лет в нефтепереработке. Обзор. / А. В. Лавренов, Т. Р. Карпова, Е. А. Булучевский, Е. Н. Богданец // *Катализ в промышленности.*– 2016.– V.16.– №4.– С. 28-41.
83. Лепаж, Ж.-П. Как получить прибыль от газов процессов переработки или процессы Французского Института Нефти Полинафта и Димерсол / Ж.-П. Лепаж, Ю. Л. Селезнев // *Нефтепереработка и нефтехимия.*– 1998.– №5 – С. 3-7.
84. Богданец, Е. Н. Зарубежные каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и переработки газов: Справочник / Е. Н. Богданец; под ред. В. К. Дуплякина.– Омск: Изд-во ОмГТУ, 2001.– 244 с.
85. Nierlich, F. Oligomerize for better gasoline / F. Nierlich, A. G. Hüls // *Hydrocarbon Process.*– 1992. V.71.– №2.– Pp. 45-46.
86. Pat. 6613108 US. Process for producing a fuel component / J. Aittamaa, J. Jakkula, P. Lindqvist, M. Koskinen, J. Linnekoski, O. Krause, M. Sourander, J. Ignatius, A. Pyhälähti; Fortum Oil Oy // filed 30.06.1999; patented 02.09.2003.

87. Pat. 6660898 US. Process for dimerizing light olefins to produce a fuel component / A. Pyh lahti, J. Aittamaa; Fortum Oil Oy // field 03.11.2000; patented 09.12.2003.
88. DiGirolamo, M. High Quality Fuel Components from C4 Hydrocarbons / M. DiGirolamo, D. Sanfilippo, R. Patrini, M. Marchionna // Oil Gas Eur. Mag.– 2005.– V.31.– Pp. 70-74.
89. Pujad , P. R. Catalytic olefin condensation. P. R. Pujad , D. J. Ward // Handbook of Petroleum Processing.– Dordrecht: Springer Science & Business Media, 2006.– Pp. 372-399.
90. Freemantle, M. An Introduction to Ionic Liquids / M. Freemantle.– Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.– 281 p.
91. Pat. 4150062 US. Light olefin processing / W.E. Garwood, P.D. Caesar, J.A. Brennan; ExxonMobil Oil Corp // field 23.03.1978; patented 17.04.1979.
92. Pat. 4227992 US. Process for separating ethylene from light olefin mixtures while producing both gasoline and fuel oil / W.E. Garwood, W. Lee; ExxonMobil Oil Corp // field 24.05.1979; patented 14.10.1980.
93. Chen, N. Y. Shape Selective Catalysis in Industrial Applications, Chemical Industrie / N. Y. Chen, W. E. Garwood, F. G. Dwyer – New York: Marcel Dekker inc, 1989.– 303 p.
94. Pat. 2006069407 WO. Production of diesel / C. D. Knottenbelt, C. Dunlop, K. Zono, M. Thomas; The Petroleum Oil And Gas Corporation Of South Africa (Pty) Ltd // field 20.12.2005; patented 29.06.2006.
95. Pat. 2006069406 WO. A process for catalytic conversion of fischer-tropsch derived olefins to distillates / C. D. Knottenbelt, C. Dunlop, K. Zono, M. Thomas; The Petroleum Oil And Gas Corporation Of South Africa (Pty) Ltd // field 20.12.2005; patented 29.06.2006.
96. Pat. 2006091986 WO. Catalytic conversion of olefins to diesel and gasoline fuel / R. O. Minnie; The Petroleum Oil And Gas Corporation Of South Africa (Pty) Ltd // field 24.02.2006; patented 31.08.2006.

97. Chitnis, G. K. ExxonMobil Olefins to Gasoline: EMOGASTM Technology for CatPoly Units / G. K. Chitnis, J. J. Stokes // NPRA Annual Meeting.– San Francisco, 2005.– №AM-05-77.
98. Pat. 4433185 US. Two stage system for catalytic conversion of olefins with distillate and gasoline modes / S. A. Tabak; ExxonMobil Oil Corp // field 04.04.1983; patented 21.02.1984.
99. Pat. 4547613 US. Process for converting olefins to high viscosity index lubricants / W. E. Garwood, H. J. Schoennagel; ExxonMobil Oil Corp // field 10.07.1984; patented 15.10.1985.
100. Tabak, S. A. Conversion of Propylene and Butylene over ZSM-5 Catalyst / S. A. Tabak, F. J. Krambeck, W. E. Garwood // AIChE J.– 1986.– V.32.– Pp. 1526–1531.
101. Martens, L. R. The development of an environmental friendly catalytic system for the conversion of olefins / L. R. Martens, J. P. Verduijn, G. M. Mathys. // Catalysis Today.– 1997.– V.36.– Pp. 451-460.
102. Mlinar, A. N. Effects of Brønsted-acid site proximity on the oligomerization of propene in H-MFI / A. N. Mlinar, P. M. Zimmerman, F. E. Celik, M. Head-Gordon, A. T. Bell // J. Catal.– 2012.– V.288.– Pp. 65–73.
103. Occelli, M. L. Propylene Oligomerization Over Molecular Sieves Part I. Zeolite Effects on Reactivity And Liquid Product Selectivities / M. L. Occelli, J. T. Hsu, L. G. Galya // J. Mol. Catal.– 1985.– V.32.– Pp. 377–390.
104. Martens, J. A. Tailored Alkene Oligomerization with H-ZSM-57 Zeolite / J. A. Martens, R. Ravishankar, I. E. Mishin, P. A. Jacobs // Angew. Chem., Int. Ed.– 2000.– V.39.– Pp. 4376–4379.
105. Martens, J.A. Tailored Catalytic Propene Trimerization over Acidic Zeolites with Tubular Pores / J. A. Martens, W. H. Verrelst, G. M. Mathys, S. H. Brown, P.A. Jacobs // Angew. Chem., Int. Ed.– 2005.– V.44.– Pp. 5687-5690.
106. Pat. 9441173 US. Process for making diesel by oligomerization / C. P. Nicholas, S. L. Krupa, K. M. Vanden Bussche, T. M. Kruse, Honeywell UOP LLC // field 07.11.2013; patented 13.09.2016.

107. Pat. 9644159 US. Composition of Oligomerate / C. P. Nicholas, W. E. Rathbun, T. M. Kruse, H. A. Pham; Honeywell UOP LLC // field 07.11.2013; patented 09.05.2017.
108. Pater, J. P. G. 1-Hexene Oligomerization in Liquid, Vapor, and Supercritical Phases over Beidellite and Ultrastable Y Zeolite Catalysts / J. P. G. Pater, P. A. Jacobs, J. A. Martens // *J. Catal.*– 1998.– V.179.– Pp. 477–482.
109. Galya, L. G. Propylene oligomerization over molecular sieves. Part II. Proton NMR and carbon-13 NMR characterization of reaction products / L. G. Galya, M. L. Ocelli, J. T. Hsu // *J. Mol. Catal.*– 1985.– V.32.– Pp. 391–403.
110. Bjørgen, M. 1-Butene oligomerization in Bronsted acidic zeolites: mechanistic insights from low-temperature in situ FTIR spectroscopy / M. Bjørgen, K. P. Lillerud, U. Olsbye, S. Bordiga, A. Zecchina // *J. Phys. Chem. B.*– 2004.– V.108.– №23.– Pp. 7862–7870
111. Pat. 8481796 US. Olefin oligomerization and compositions therefrom / K. H. Keuchler, S. H. Brown, A. A. Verberckmoes, S. E. Silverberg, M. P. Puttemans, M. R. Welford, J. S. Godsmark; ExxonMobil Chemical Patents Inc // field 27.01.2006; patented 09.07.2013.
112. Kim, Y. T. Low-temperature oligomerization of 1-butene with H-ferrierite / Y. T. Kim, J. P. Chada, Z. Xu, Y. J. Pagan-Torres, D. C. Rosenfeld, W. L. Winniford, E. Schmidt, G. W. Huber // *J. Catal.*– 2015.– V.323.– Pp. 33-44.
113. Yoon, J. W. Trimerization of isobutene over zeolite catalysts: Remarkable performance over a ferrierite zeolite / J. W. Yoon, J. H. Lee, J.-S. Chang, D. H. Choo, S. J. Lee, S. H. Jung // *Catal. Commun.*– 2007.– V.8.– Pp. 967-970.
114. Pat. 9278893 US. Process for making gasoline by oligomerization / C. P. Nicholas, T. M. Kruse; Honeywell UOP LLC // field 08.11.2013; patented 08.03.2016.
115. Pat. 8178740 US. Olefin upgrading process / C. P. Nicholas, L. T. Nemeth, D.-Y. Jan; Honeywell UOP LLC // field 09.12.2008; patented 15.05.2012.
116. Pat. 10577291 US. Methods for Producing Jet-Range Hydrocarbons / S. J. Frey, G. W. Fichtl, P. Barger, S. M. Roney, S. L. Krupa, C. P. Nicholas; Honeywell UOP LLC // field 06.11.2013; patented 03.03.2020.

117. Nicholas, C. P. Elucidation of phosphorus interaction in dual component zeolite/matrix catalysts: Selectivity control in olefin oligomerization with MTW/ Al_2O_3 / C. P. Nicholas, L. T. Nemeth, W. Plencner, C. L. Nicholas, T. Mezza, S. Prabhakar, W. Sinkler // *Appl. Catal., A.*– 2017.– V.536.– Pp. 75-84.
118. Sarazen, M. L.; Duskocil, E.; Iglesia, E. Effects of Void Environment and Acid Strength on Alkene Oligomerization Selectivity // *ACS Catal.* 2016, 6, 7059–7070.
119. Wulfers, M. J. Assessment of mass transfer limitations in oligomerization of butene at high pressure on H-beta / M. J. Wulfers, R. F. Lobo // *Appl. Catal., A.*– 2015.– V.505.– Pp. 394–401.
120. Tiako Ngandjui, L. M. Kinetic study and modelization of n-butenes oligomerization over H-Mordenite / L. M. Tiako Ngandjui, F. C. Thyron // *Industrial & engineering chemistry research.*– 1996.– V.35, – №4.– Pp. 1269-1274.
121. Yoon, J. W. Trimerization of isobutene over a zeolite beta catalyst / J. W. Yoon, J.-S. Chang, H.-D. Lee, T.-J. Kim, S. H. Jung, // *J. Catal.*– 2007.– V.245.– Pp. 253–256.
122. Yoon, J. W. Oligomerization of isobutene over dealuminated Y zeolite catalysts / J. W. Yoon, S. H. Jung, D. H. Choo, S. J. Lee, K.-Y. Lee, J.-S. Chang // *Appl. Catal., A.*– 2008.– 337.– Pp. 73–77.
123. Wilshier, K. G. Oligomerization of propene over H-ZSM-5 zeolite / K. G. Wilshier, P. Smart, R. Western, T. Mole, T. Behring // *Appl. Catal., A.*– 1987.– V.31.– Pp. 339-59.
124. Yamamura, M. Synthesis of ZSM-5 zeolite with small crystal size and its catalytic performance for ethylene oligomerization / M. Yamamura, K. Chaki, T. Wakatsuki, H. Okado, K. Fujimoto // *Zeolites.*– 1994.– V.14.– Pp.643-650.
125. Henry, M. Low temperature conversion of linear C4 olefins with acid ZSM-5 zeolites of homogeneous composition / M. Henry, M. Bulut, W. Vermandel, B. Sels, P. Jacobs, D. Minoux, N. Nesterenko, S. Van Donk, J. P. Dath. // *Appl. Catal. A.*– 2012.– V.413.– №4.– Pp. 62-77.

126. Corma, A. Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for C₃ and C₅ oligomerization to high-quality liquid fuels / A. Corma, C. Martínez, E. Doskocil // *J. Catal.*– 2013.– V.300.– Pp. 183-196.
127. Pat. 4855527 US. Olefin oligomerization with surface modified zeolite / N. M. Page, L. B. Young, L. B.; ExxonMobil Oil Corp // field 13.01.1989; patented 07.10.2007.
128. Zheng, S. Influence of surface modification on the acid site distribution of HZSM-5 / S. Zheng, H. R. Heydenrych, A. Jentys, J. A. Lercher // *J. Phys. Chem. B.*– 2002.– V.106.– Pp. 9552–9558.
129. Inui, T. Highly selective synthesis of highoctane gasoline from light olefins on novel metallosilicates / T. Inui, J. Tarumoto, F. Okazumi, H. Matsuda // *Chem. Express*, 1986, 1, 49–52
130. Inui, T. Highly selective synthesis of high octane-number gasoline from light olefins on iron-silicates / T. Inui, F. Okazumi, J. Tarumoto, O. Yamase, H. Matsuda, H. Nagata, N. Daito, J. Miyamoto // *Jpn. Petrol. Inst.*– 1987.– V.30.– Pp. 249–256.
131. Inui, T. High quality gasoline synthesis by selective oligomerization of light olefins and successive hydrogenation / T. Inui, J. B. Kim // *Stud. Surf. Sci. Catal.*– 1996.– V.100.– Pp. 489–498.
132. Inui, T. Selective conversion of light olefins to high octane-number gasoline on novel Fe-silicate catalysts / T. Inui // *React. Kinet. Catal. Lett.*– 1987.– V.35.– Pp. 227–236.
133. Espinoza, R. L. Catalytic oligomerization of ethene over nickel-exchanged amorphous silicaaluminas; effect of the acid strength of the support / R. L. Espinoza, R. Snel, C. J. Korf, C. P. Nicolaidis // *Appl. Catal.*– 1987.– V.29.– Pp. 295–303.
134. Heveling, J. Oligomerization of ethene over nickel-exchanged zeolite y into a diesel-range product / J. Heveling, A. van der Beek, M. de Pender // *Appl. Catal.*– 1988.– V.42.– Pp. 325–336.

135. Mlinar, A. N. Propene oligomerization over Ni-exchanged Na-X zeolites / A. N. Mlinar, G. B. Baur, G. G. Bong, A. B. Getsoian, A. T. Bell // *J. Catal.*– 2012.– V.296.– Pp. 156–164.
136. Kiessling, D. Dimerization of n-butenes on nickel and ammonium ion exchanges NaY zeolites / D. Kiessling, K. Hagenan, G. Wendt, A. Barth, R. Schoellner // *React. Kinet. Catal. Lett.*– 1989.– V.39.– Pp. 89-93.
137. Nkosi, B. The oligomerization of 1-butene using NaY zeolite ion-exchanged with different nickel precursor salts / B. Nkosi, F. T. T. Ng, G. L. Rempel // *Appl. Catal., A.*– 1997.– V.161.– Pp. 153-166.
138. Olivier-Bourbigou, H. Nickel catalyzed olefin oligomerization and dimerization / H. Olivier-Bourbigou, P. A. R. Breuil, L. Magna, T. Michel, M. Fernandez Espada Pastor, D. Delcroix // *Chemical Reviews.*– 2020.– V.120.– №15.– Pp.7919-7983.
139. Weissermel, K. *Industrial Organic Chemistry* / K. Weissermel, H. J. Arpe – Weinheim: Wiley-VCH, 1996.– Pp. 83– 85.
140. Franken, J. Design of a Cobalt–Zeolite Catalyst for Semi-Linear Higher-Olefin Synthesis / J. Franken, C. E. Kirschhock, G. M. Mathys, J. A. Martens // *Chemcatchem.*– 2012.– V.4.– Pp. 1245-1248.
141. Munshieva, M. K. Propylene Dimerization Over Nickel-Ion Exchanged Zeolites in the Liquid Phase / M. K. Munshieva // *Turk J Chem.*– 2001.– V.25.– Pp. 419-423.
142. Beltrame, P. Dimerization of 1-butene over nickel zeolitic catalysts: A search for linear dimmers / P. Beltrame, L. Forni, A. Talamini, G. Zuretti, // *Appl. Catal., A.*– 1994.– V.110.– Pp. 39-48.
143. Mlinar, A. N. Propene oligomerization using alkali metal- and nickel-exchanged mesoporous aluminosilicate catalysts / A. N. Mlinar, S. Shylesh, O. C. Ho, A. T. Bell // *ACS Catal.*– 2014.– V.4.– Pp. 337–343.
144. Mlinar, A. N. The effect of noncatalytic cations on the activity and selectivity of nickel-exchanged X Zeolites for propene oligomerization / A. N. Mlinar, O. C. Ho, G. G. Bong, A. T. Bell // *ChemCatChem.*– 2013.– V.5.– Pp. 3139–3147.

145. Ehrmaier, A. Dimerization of Linear Butenes on Zeolite-Supported Ni²⁺ / A. Ehrmaier, Y. Liu, S. Peitz, A. Jentys, Y. H. Cathy Chin, M. Sanchez-Sanchez, R. Bermejo-Deval, J. Lercher // *ACS Catalysis*.– 2019.– V.9.– Pp. 315-324.
146. Ehrmaier, A. On the role of co-cations in nickel exchanged LTA zeolite for butane dimerization / A. Ehrmaier, S. Peitz, M. Sanchez-Sanchez, R. Bermejo-Deval, J. Lercher // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2019.– V.284.– Pp. 241-246.
147. Ehrmaier, A. Impact of alkali and alkali-earth cations on Ni-catalyzed dimerization of butane / A. Ehrmaier, L. Löbber, M. Sanchez-Sanchez, R. Bermejo-Deval, J. Lercher // *ChemCatChem*.– 2020.– V.12.– №14.– Pp. 3705-3711.
148. Kerstens, D. State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis / D. Kerstens, B. Smeyers, J. Van Waeyenberg, Q. Zhang, J. Yu, B. F. Sels // *Advanced Materials*.– 2020.– V.32.– №44.– 2004690.
149. Chen, L.-H. Hierarchically structured zeolites: from design to application / L.-H. Chen, M.-H. Sun, Z. Wang, W. Yang, Z. Xie, B.-L. Su // *Chemical Reviews*.– 2020.– V.120.– №. 20.– Pp. 11194–11294.
150. Chal, R. Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores / R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. van Donk // *Chem. Cat. Chem*.– 2011.– V.3.– Pp. 67-81.
151. Möller, K. Mesoporosity – a new dimension for zeolites / K. Möller, T. Bein // *Chem. Soc. Rev*.– 2013.– V.42.– Pp. 3689-3707.
152. Wei, Y. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites / Y. Wei, T. E. Parmentier, P. K. de Jong, J. Zečević // *Chem. Soc. Rev*.– 2015.– V.44.– Pp. 7234-7261.
153. Feliczak-Guzik, A. Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties / A. Feliczak-Guzik // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2017.– V.259.– Pp. 33-45.
154. Jia, X. Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies / X. Jia, W. Khan, Z. Wu, J. Choi, A. C. K. Yip // *Advanced Powder Technology*.– 2019.– V.30.– Pp. 467-484.

155. Martínez, C. Improved THETA-1 for Light Olefins Oligomerization to Diesel: Influence of Textural and Acidic Properties / C. Martínez, E. J. Doskocil, A. Corma // *Topics in Catalysis*.– 2014.– V.57.– Pp. 668–682.
156. Schwarz, S. Effect of stirring, extrusion and pelletisation on high pressure propene oligomerisation and xylene isomerisation over ZSM-5 / S. Schwarz, M. Kojima, C. T. O'Connor // *Appl. Catal.*– 1991.– V.68.– Pp. 81-96.
157. Popov, A. G. Effect of crystal size on butenes oligomerization over MFI catalysts / A. G. Popov, V.S. Pavlov, I. I. Ivanova // *J. Catal.*– 2016.– V.335.– Pp. 155-64.
158. Zhang, L. Improvement of the Catalytic Efficiency of Butene Oligomerization Using Alkali Metal Hydroxide-Modified Hierarchical ZSM-5 Catalysts / L. Zhang, M. Ke, Z. Song, Y. Liu, W. Shan, Q. Wang, C. Xia, C. Li, C. He // *Catalysts*.– 2018.– V.8.– №8.– Pp. 298.
159. Bertrand-Drira, C. Mesoporous mordenites obtained by desilication: Mechanistic considerations and evaluation in catalytic oligomerization of pentene / C. Bertrand-Drira, X.-W. Cheng, T. Cacciaguerra, P. Trens, G. Melinte, O. Ersen, D. Minoux, A. Finiels, F. Fajula, C. Gerardin // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2015.– V.213.– Pp. 142-149.
160. Díaz-Rey, M. R. Efficient Oligomerization of Pentene into Liquid Fuels on Nanocrystalline Beta Zeolites / M. R. Díaz-Rey, C. Paris, R. Martínez-Franco, M. Moliner, C. Martínez, A. Corma // *ACS Catal.*– 2017.– V.7.– №9.– Pp. 6170–6178.
161. Margarit, V. J. Direct Synthesis of Nano-Ferrierite along the 10-Ring-Channel Direction Boosts Their Catalytic Behavior / V. J. Margarit, M. R. Díaz-Rey, M. T. Navarro, C. Martínez, A. Corma // *Angewandte Chemie International Edition*.– 2018.– V.57.– Pp. 3459-3463.
162. De Klerk, A. Oligomerization of Fischer-Tropsch Olefins to Distillates over Amorphous Silica-Alumina / A. de Klerk // *Energy & Fuels*.– 2006.– V.20.– Pp. 1799-1805.
163. Chiche, B. Liquid-Phase Oligomerization of 1-Hexene Using Al-MTS Catalysts / B. Chiche, E. Sauvage, F. Di Renzo, I. I. Ivanova, F. Fajula // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.– 1998.– V.134.– Pp. 145–157.

164. Escola, J.M. Liquid-Phase Oligomerization of 1-Hexene Using Al-MTS Catalysts / J. M. Escola, R. Van Grieken, J. Moreno, R. Rodríguez // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 2006.– V.45.– Pp. 7409-7414.
165. Van Grieken, R. Liquid phase oligomerization of 1-hexene over different mesoporous aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and micrometer/nanometer HZSM-5 zeolites / R. Van Grieken, J. M. Escola, J. Moreno, R. Rodríguez // *Applied Catalysis A: General.*– 2006.– V.305.– Pp. 176–188.
166. Catani, R. Mesoporous catalysts for the synthesis of clean diesel fuels by oligomerisation of olefins / R. Catani, M. Mandreoli, S. Rossini, A. Angelo Vaccari // *Catalysis Today.*– 2002.– V.75.– Pp. 125–131.
167. Flego, C. Reaction and deactivation study of mesoporous silica–alumina (MSA) in propene oligomerisation / C. Flego, S. Peratello, C. Perego, L. M. F. Sabatino, G. Bellussi, U. Romano // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*– 2003.– V.204–205.– Pp. 581–589.
168. Van Grieken, R. Liquid phase oligomerization of 1-hexene over mesoporous aluminosilicates and nanocrystalline HZSM-5 / R. Van Grieken, J. M. Escola, R. Rodríguez // *Studies in Surface Science and Catalysis.*– 2005.– V.158.– Pp. 1733–1740.
169. De Klerk, A. Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalysts / A. de Klerk // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 2005.– V.44.– Pp. 3887-3893.
170. Куликов, А. Б. Модифицированные мезопористые катализаторы на основе Al-HMS и Al-MCF для олигомеризации α -олефинов / А. Б. Куликов, А. А. Пугачева, А. Л. Максимов // *Нефтехимия.*– 2014.– Т. 54.– №6.– С. 436-440.
171. Van Grieken, R. Direct synthesis of mesoporous M-SBA-15 (M = Al, Fe, B, Cr) and application to 1-hexene oligomerization / R. Van Grieken, J. M. Escola, J. Moreno, R. Rodríguez // *Chemical Engineering Journal.*– 2009.– V.155.– P. 442–450.

172. Kwon, M.-H. Oligomerization of 1-hexene over designed SBA-15 acid catalysts / M.-H. Kwon, H.-J. Chae, M. B. Park // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.– 2018.– V.65.– Pp. 397–405.
173. Silva, A.F. TUD-1 type aluminosilicate acid catalysts for 1-butene oligomerisation / A. F. Silva, A. Fernandes, M. M. Antunes, P. Neves, S. M. Rocha, M. F. Ribeiro, M. Pillinger, J. Ribeiro, C. M. Silva, A. A. Valente // *Fuel*.– 2017.– V.209.– Pp. 371–382.
174. Пат. 2456238 RU. Способ получения высокомолекулярного фожазита без связующих веществ / М. Л. Павлов, О. С. Травкина, Б. И. Кутепов, И. Н. Павлова, Р. А. Басимова, А. Н. Хазипова; Институт Нефтехимии и Катализа РАН // заявл. 08.11.2010; опубл. 20.07.2018.
175. Аглиуллин, М. Р. Золь-гель-синтез каталитически активных мезопористых алюмосиликатов без использования темплатов / М. Р. Аглиуллин, Н. Г. Григорьева, И. Г. Данилова, О. В. Магаев, О. В. Водянкина // *Кинетика и катализ*.– 2015.– Т. 56.– №4.– С. 507.
176. Григорьева, Н. Г. Нитровакние 1,3,3-триметил-1-фенилндана на мезопористых алюмосиликатах / Н. Г. Григорьева, М. Р. Аглиуллин, В. П. Талзи, О. В. Водянкина, Б. И. Кутепов // *Изв. АН. Сер. хим.*– 2015.– №4.– С. 853-858.
177. Agliullin, M. R. Sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates with a narrow pore size distribution and catalytic activity thereof in the oligomerization of dec-1-ene / M. R. Agliullin, I. G. Danilova, A. F. Faizullin, S. V. Amarantov, S. V. Bubenov, T. R. Prosochkina, N. G. Grigor'eva, E. A. Paukshtis, B. I. Kutepov // *Microporous Mesoporous Mater.*– 2016.– V.230.– Pp. 118-127.
178. Кутепов, Б. И. Получение высокоэффективных цеолитных адсорбентов KNaA, не содержащих связующих веществ / Б. И. Кутепов, М. Л. Павлов, И. Н. Павлова, О. С. Травкина // *Химическая технология*.– 2009.– №3.– С. 132–136.
179. Хазипова А.Н., Павлова И.Н., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Басимова Р.А. Синтез и исследование свойств HNa-гранулированных

- цеолитов Y без связующих веществ / А. Н. Хазипова, И. Н. Павлова, Н. Г. Григорьева, Б. И. Кутепов, М. Л. Павлов, Р. А. Басимова // Химическая технология.– 2009.– Т. 13.– №1.– С. 5-9.
180. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек – М.: Мир, 1976.– С. 781.
181. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев – М.: Химия, 1984.– 592 с.
182. Величкина, Л.М. Синтез, кислотные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 /Л.М. Величкина, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмериков // Нефтепереработка и нефтехимия.- 2005.- №10. - 32-35 С.
183. Tamura, M. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides / M. Tamura, K. Shimizu, A. Satsuma // Applied Catalysis A: General.– 2012.– V.433–434.– Pp. 135–145.
184. Хазипова, А. Н. Гидрирование линейных димеров α -метилстирола в присутствии Pd- и Ni-содержащих катализаторов / А. Н. Хазипова, Н. Г. Григорьева, Л. Ф. Коржова, Б. И. Кутепов // Журнал прикладной химии.– 2009.– Т. 82.– №2.– С. 1008-1012.
185. Cookson, D. J. Determination of Structural Characteristics of Saturates from Diesel and Kerosene Fuels by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry / D. J. Cookson, B. E. Smith // Analytical Chemistry.– 1985.– V.57.– №4.– Pp. 867–871.
186. Кушнарев, Д. Ф. Определение фрагментного состава масел методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C / Д. Ф.Кушнарев, Т. В. Афолина, Г. А. Калабин, К. П. Поладов, Х. Н. Эрнепесов // ХТТМ.– 1989.– №5.– С. 34-36.
187. Григорьева, Н.Г. Олигомеризация пент-1-ена на цеолитных катализаторах / Н. Г. Григорьева, Д. В. Серебренников, С. В. Бубеннов, Б. И. Кутепов // Катализ в Промышленности.– 2019.– Т. 19.– №4.– С. 307-315.
188. Григорьева, Н. Г. Олигомеризация изоамиленов на цеолитных катализаторах / Н. Г. Григорьева, Д. В. Серебренников, С. В. Бубеннов, Б. И. Кутепов // Нефтехимия.– 2021.– Т. 61.– №2.– С. 209-216.

189. Serebrennikov, D.V. Oligomerization of Pent-1-ene in The Presence of Dealuminated Beta Zeolite Samples / D. V. Serebrennikov, N. G. Grigorieva, A. N. Khazipova, B. I. Kutepov // *Petroleum Chemistry*.– 2021.– V.61.– Pp. 350–356.
190. Niwa, M. Characterization and design of zeolite catalysts: solid acidity, shape selectivity and loading properties / M. Niwa, N. Katada, K. Okumura – Berlin: Springer, 2010.– 186 p.
191. Серебренников, Д.В. Гранулированный иерархический цеолит Y и dealюминированные образцы на его основе в олигомеризации пентена / Д. В. Серебренников, Н. Г. Григорьева, А. Н. Хазипова, З. С. Самигуллина, Б. И. Кутепов // *Кинетика и катализ*.– 2022.– Т. 63.– №5.– С. 652-660.
192. Silaghi, M.-Ch. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites / M.-C. Silaghi, C. Chizallet, P. Raybaud // *Microporous and Mesoporous Materials*.– 2014.– V.191.– Pp. 82.
193. Van Donk, S. Combined Diffusion, Adsorption, and Reaction Studies of n-Hexane Hydroisomerization over Pt/H-Mordenite in an Oscillating Microbalance / S. van Donk, A. Broersma, O. L. J. Gijzeman, J. A. van Bokhoven, J. H. Bitter, K. P. de Jong // *Journal of Catalysis*.– 2001.– V.204.– Pp. 272.
194. Verboekend, D. Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution / D. Verboekend, A. M. Chabaneix, K. Thomas, J.-P. Gilson, J. Pérez-Ramírez // *CrystEngComm*.– 2011.– V.13.– Pp. 3408.
195. Kühl, G. H. The coordination of aluminum and silicon in zeolites as studied by x-ray spectrometry / G. H. Kühl // *J. Phys. Chem. Solids*.– 1977.– V.38.– Pp. 1259-1263.
196. Serebrennikov, D. V. Oligomerization of C5 Olefins on Amorphous Mesoporous Aluminosilicates / D. V. Serebrennikov, N. G. Grgor'eva, M. R. Agliullin, B. I. Kutepov // *Petroleum Chemistry*.– 2022.– V.4.– №2.– Pp. 86-94.
197. Cruz, V. J. Kinetic modelling of the liquid-phase dimerization of isoamylenes on Amberlyst 35 / V. J. Cruz, J. F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité, R. Bringué // *Reactive and Functional Polymers*.– 2007.– V.67.– Pp. 210-224.